Beitrag zur Chemie von Bor-Eisen-Verbindungen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von

Werner Zschau

aus Erlangen

Marburg 1969

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

Beitrag zur Chemie von Bor-Eisen-Verbindungen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von

Werner Zschau

aus Erlangen

Marburg 1969

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

Gedruckt mit Unterstützung des
Marburger Universitätsbundes

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität Marburg/Lahn als Dissertation angenommen
am: 24. 6. 1969
Tag der mündlichen Prüfung: 2. 7. 1969

Berichterstatter: Professor Dr. H. Nöth
Mitberichterstatter: Professor Dr. K. Dehnicke

Meinen lieben Eltern,
sowie meiner lieben Frau.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1965 bis September 1966 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München, anschließend bis April 1969 im Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg durchgeführt.

Meinem Lehrer

Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth

bin ich zu Dank verpflichtet für die Anregungen, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Inhaltsübersicht

		Seite
I.	Einleitung	1
II.	Boren - Verbindungen des π- Cyclopentadienyl-dicarbonyleisens	7
	Einleitung	8
	Die Reaktion von Na-π-$C_5H_5Fe(CO)_2$ mit Borhalogeniden	17
	$(C_6H_5)_2B$-Fe-π-$C_5H_5(CO)_2$	17
	$[(CH_3)_2N]_2B$-Fe-π-$C_5H_5(CO)_2$	17
	Cl_2B-Fe-π-$C_5H_5(CO)_2$	18
	$Br(CH_2)_4OBFe(CO)_4$	19
	Chemische Eigenschaften der Verbindungen X_2B-Fe-π-$C_5H_5(CO)_2$	20
	Spektroskopische Untersuchung der Verbindungen X_2B-Fe-π-$C_5H_5(CO)_2$	21
III.	Cyclopentadienyl - eisen - carbonyl - Borhalogenid - Addukte	27
	Einleitung	28
	Reaktionen von $[\pi$-$C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ mit Borhalogeniden	29
	$[\pi$-$C_5H_5Fe(CO)_2]_2 \cdot BBr_3$	30
	" $[\pi$-$C_5H_5Fe(CO)_2]_2 \cdot BCl_2$ "	30
	" $[\pi$-$C_5H_5Fe(CO)_2]_2 \cdot BCl_4$ "	31
	" $(\pi$-$C_5H_5FeCO)_4 \cdot C_6H_5BBr_2$ "	31
	$(\pi$-$C_5H_5FeCO)_4\ ^+BBr_4\ ^-$	32
	Zur Struktur der Verbindungen	33
	Beschreibung der Versuche zu I und II	38
	Analysenmethoden	38

Seite

$(C_6H_5)_2B$-Fe-π-$C_5H_5(CO)_2$ 39

$[(CH_3)_2N]_2B$-Fe-π-$C_5H_5(CO)_2$ 39

Cl_2B-Fe-π-$C_5H_5(CO)_2$ 41

$(C_2H_5)_3N \cdot Cl_2B$-Fe-π-$C_5H_5(CO)_2$ 41

$Br(CH_2)_4OBFe(CO)_4$ 42

$[\pi$-$C_5H_5Fe(CO)_2]_2 \cdot BBr_3$ 44

"$[\pi$-$C_5H_5Fe(CO)_2]_2 \cdot BCl_2$" 44

"$[\pi$-$C_5H_5Fe(CO)_2]_2 \cdot BCl_4$" 45

"$(\pi$-$C_5H_5FeCO)_4 \cdot C_6H_5BBr_2$" 45

$(\pi$-$C_5H_5FeCO)_4{}^+BBr_4{}^-$ 46

IV. Boren - Komplexe des Eisen - nitrosyl - tricarbonyls 48

Einleitung 49

Darstellung und chemische Eigenschaften 51

$(C_6H_5)_2B$-$FeNO(CO)_3$ 51

Cl_2B-$FeNO(CO)_3$ 51

$[(CH_3)_2N]_2B$-$FeNO(CO)_3$ 52

Physikalische Eigenschaften 52

Beschreibung der Versuche 55

$(C_6H_5)_2B$-$FeNO(CO)_3$ 55

Cl_2B-$FeNO(CO)_3$ 56

$[(CH_3)_2N]_2B$-$FeNO(CO)_3$ 57

V. Oxidative Addition von Borverbindungen an Bis(tetramethyldiphosphinoäthan) - eisen(0) 59

Einleitung 60

Oxidative Addition von Borbromiden 63

$(C_6H_5)_2B$-Fe(diph)$_2$Br 63

	Seite
Br_2B-Fe(diph)$_2$Br	64
$[(CH_3)_2N]_2B$-Fe(diph)$_2$Br	65
Beschreibung der Versuche	66
Darstellung von Tetramethyldiphosphinoäthan	68
$FeCl_2[(CH_3)_2PCH_2CH_2P(CH_3)_2]_2$	72
$Fe[(CH_3)_2PCH_2CH_2P(CH_3)_2]_2$	72
$(C_6H_5)_2B$-Fe(diph)$_2$Br	73
Br_2B-Fe(diph)$_2$Br	74
$[(CH_3)_2N]_2B$-Fe(diph)$_2$Br	74
VI. Reaktion von Borhalogeniden mit Diphosphin-eisen(II) - hydriden	76
Einleitung	77
Reaktion und chemische Eigenschaften der Bor - Eisen - Verbindungen	78
$(C_6H_5)_2$BFe(diph)Cl	78
$(C_6H_5)_2B$-Fe$[C_6H_4(PEt_2)_2]_2$Br	79
Umsetzung von $FeH_2[C_6H_4(PEt_2)_2]_2$ mit $(Me_2N)_2BBr$	80
Physikalische Eigenschaften	81
Beschreibung der Versuche	82
Darstellung des o-Phenylen - bis(diäthylphosphin)	82
o-Phenylen - bis(diäthylphosphin)	85
$FeCl_2[o\text{-}C_6H_4(PEt_2)_2]_2$	87
$FeH_2[o\text{-}C_6H_4(PEt_2)_2]_2$	87
$FeHCl[(CH_3)_2PCH_2CH_2P(CH_3)_2]_2$	88
$(C_6H_5)_2B$-FeCl$(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)$	88
$(C_6H_5)_2B$-Fe$[o\text{-}C_6H_4(PEt_2)_2]_2$Br	89

Seite

Umsetzung von $FeH_2\left[o\text{-}C_6H_4(PEt_2)_2\right]_2$ mit $(Me_2N)_2BBr$ 90

VII. Zusammenfassung der Ergebnisse 91

I.

Einleitung

Im Rahmen dieser Arbeit werden Versuche zur Synthese von Koordinationsverbindungen mit Bor - Eisen - Bindungen beschrieben. Da zu Beginn dieser Untersuchungen (1966) nur einige wenige Bor - Eisen - Verbindungen bekannt waren [1], und auch die Chemie der Metall - Bor - Verbindungen nicht den heute bekannten Umfang erreicht hatte [2], erhob sich die Frage,unter welchen Voraussetzungen man mit stabilen Bor - Eisen - Bindungen rechnen könne. Eine Antwort, zumindest eine Teilantwort, konnte anhand der Eisen - Element - Verbindungen, die zum damaligen Zeitpunkt bekannt waren, erwartet werden [3,4].

1956 veröffentlichten Piper und Wilkinson Arbeiten, in denen sie über Verbindungen R-Fe-π-$C_5H_5(CO)_2$ berichteten. R war dabei ein Alkyl - oder Silyl - Rest. Bereits 1928 erschien eine Arbeit über eine Verbindung der Zusammensetzung $Fe(CO)_4Hg_2Cl_2$ [5]. Im Lauf der letzten Jahre konnte gezeigt werden, daß es sich dabei um ein cis-$(HgCl)_2$ $Fe(CO)_4$ handelte [6].

Wenn sich so verschiedene Elemente wie Hg, Si, und C zur Bindung mit Eisen eignen, so sollte auch das Bor - Atom

1) H. Nöth und G.Schmid, Angew.Chem.75, 861 (1963).
2) G. Schmid: Habilitationsschrift, Marburg 1968.
3) T.S.Piper und G.Wilkinson, J.Inorg.Nucl.Chem.3, 104 (1956)
4) T.S.Piper,D.Lemal und G.Wilkinson, Naturwiss.43, 129 (1956)
5) H.Hock und H.Stuhlmann, Chem.Ber.61, 2097 (1928)
6) D.M.Adams,D.J.Cook und R.D.W.Kemmitt, Liebigs Ann.205, 589 (1965).

unter geeigneten Bedingungen eine Bindung mit Eisen eingehen.

Beim Quecksilber liegen in der Verbindung $(ClHg)_2Fe(CO)_4$, in der das Quecksilber in der Oxidationsstufe +2 vorliegt und sp - hybridisiert ist, gefüllte d - Bahnfunktionen vor. Das bedeutet aber, daß sich das Quecksilber in etwa wie ein Hauptgruppenelement verhält, wobei natürlich zu beachten ist, daß die gefullte 5d - "Schale" einen starken Abschirmeffekt der äußeren Elektronen auf den Kern bewirkt und daruber hinaus auch unbesetzte 6d - Bahnfunktionen für eventuelle Rückbindungen vorhanden sind. Man beobachtet nun, daß sich die Verbindung $(ClHg)_2Fe(CO)_4$ gut in die Reihe der Eisencarbonylhalogenide einfügt, d.h., der ClHg - Rest kann als Pseudohalogen aufgefaßt werden. Die Verbindung $(ClHg)_2Fe(CO)_4$ schließt sich dabei in der Reihe Cl, Br, J an das Jod an, d.h., es liegt ein etwas höherer Rückbindungsanteil in der ClHg - Fe - Bindung vor, als in der J - Fe - Bindung, wie sich an der Verschiebung der CO - Frequenzen zu niedrigeren Wellenzahlen leicht erkennen läßt.

Betrachtet man statt der Quecksilber - Eisen - Verbindung die Silicium - Eisen - Verbindung $MeSi-Fe-\pi-C_5H_5(CO)_2$, so muß man aufgrund der Elektronenkonfiguration des Siliciumatoms ($3s^2\ 3p^2$) bereits ähnliche Bindungsverhältnisse wie für die Kohlenstoff - Eisen - Bindung erwarten, da ja das Kohlenstoffatom die Elektronenkonfiguration $2s^2\ 2p^2$ besitzt und sowohl Kohlenstoff als auch Silicium in ihren Verbindungen EX_4 sp^3 - konfiguriert sind. Trotz dieser Uebereinstimmung ist jedoch ein wesentlicher Unterschied

zu erwarten, der seinen Grund darin hat, daß das Siliciumatom im Gegensatz zum Kohlenstoffatom über unbesetzte d - Bahnfunktionen verfügt. Vergleicht man die Silicium - und die Kohlenstoff - Eisen - Verbindungen, so stellt man fest, daß die Silicium - Verbindung thermisch stabil, die Kohlenstoff - Verbindung thermisch instabil ist. Dies beruht auf der größeren Bindungsenergie der Fe - Si - Bindung, verglichen mit der Fe - C -Bindung. Es hat sich gezeigt, daß von den Uebergangsmetall - Kohlenstoff -σ- Verbindungen die Eisen - Kohlenstoff - Bindungen die thermisch instabilsten sind.[3)]

Für die Eisen - Kohlenstoff - Verbindungen liegen die Verhältnisse jedoch nicht ganz so einfach wie bisher angedeutet. Dies hat seinen Grund in der Vielfalt der Kohlenstoffchemie und der damit verbundenen unterschiedlichen Reaktivität des Kohlenstoffatoms in diesen Verbindungen. So leuchtet es ohne weiteres ein, daß man zwischen Alkyl - und Aryl - Gruppen unterscheiden muß. Dies soll kurz angedeutet werden. In Metall - Alkyl - Bindungen nimmt man allgemein einen geringen π - Bindungsanteil an. Jaffe hat die Metall - Kohlenstoff -σ- Bindung in Bezug auf den ionischen und kovalenten Anteil diskutiert [7,8,9)]. Eine seiner Folgerungen ist, daß die Metall - Kohlenstoff - Bindungsstärke mit wachsender

7) H.H.Jaffe und G.O.Doak, J.Chem.Phys.21, 196 (1953).
8) H.H.Jaffe und G.O.Doak, J.Chem.Phys.21, 1118 (1953).
9) H.H.Jaffe, J.Chem.Phys.22, 1462 (1954).

Elektronegativität der Alkylgruppe zunehmen sollte. Dies würde die relativ stärkere Metall - Kohlenstoff - Bindungsstärke von Fluoralkylderivaten erklären, die ja elektronegativer als einfache Alkylreste sind. Im Metall - Aryl - System besteht die Möglichkeit der Elektronenabgabe aus besetzten pp(π) - Orbitalen des Arylliganden in leere Metallorbitale, sowie die Abgabe von Elektronen aus besetzten Metallorbitalen in die unbesetzten antibindenden π^*- Orbitale des Arylliganden. Man findet in der Tat eine erhöhte thermische Stabilität in Uebergangsmetall -σ- Arylkomplexen im Vergleich zu den σ- Alkylkomplexen. Ursache ist wohl die größere Elektronegativität des Arylliganden und der mögliche π - Bindungsanteil in der Metall - Kohlenstoff - Bindung. Geht man nun von der Kohlenstoff - Eisen - Bindung zur Bor - Eisen - Bindung über, so muß vor allem beachtet werden, daß wir es jetzt mit einem Elektronenmangelsystem zu tun haben, da das Boratom die Elektronenkonfiguration $2s^2\ 2p^1$ aufweist und meist trigonal planare Verbindungen bildet. Das unbesetzte p_z - Orbital des Bors wird aber fast immer mit zu der Bindung herangezogen, und zwar häufig so, daß das unbesetzte p_z - Orbital der planaren BX_3 - Moleküle in Wechselwirkung mit energetisch und geometrisch günstig besetzten p_z - Orbitalen der Liganden X tritt, was zu einer Festigung der Bindung führt. Dies entspricht formal dem Auftreten einer Mehrfachbindung[10] :Da der Doppelbindungsanteil für X = Cl,

10) H.Nöth und G.Schmid, J.Organometal.Chem.5, 109, (1966).

Br, J vom Chlor zum Jod hin zunimmt, muß man annehmen, daß man es hier mit (dp)π - Bindungsbeziehungen zu tun hat[11]. Weiterhin ist das Boratom in der Lage, durch Umhybridisierung unter Energiegewinn sp^3 - Konfigurationen anzunehmen. Derartige Verbindungen der Koordinationszahl 4 liegen z. B. in den Addukten $X_3B - ER_3$ sowie im BH_4 - Anion vor. Falls das Boratom weder durch Rückbindung noch durch Formierung koordinativer Bindungen zur Absättigung des Elektronenmangels gelangt, wählt es den Ausweg über die energetisch weniger stabilen Mehrzentrenbindungen, die z. B. in allen Borwasserstoffverbindungen vorliegen. Nimmt man an, daß die Bindungsverhältnisse in molekularen Metall - Bor - Verbindungen sich nicht grundlegend von jenen der Bor - Nichtmetall - Bindung unterscheiden, dann lassen sich nach Nöth und Schmid[12] folgende Metall - Bor - Verbindungstypen erwarten:

1) Koordinative Bor - Metall - Verbindungen
2) Ionogene Bor - Metall - Verbindungen
3) Kovalente Bor - Metall - Verbindungen
   a) Boren - Komplexe mit sp^2 - Bor - Atom
   b) Borin - Komplexe mit sp - Bor - Atom
4) Mehrzentren Bor - Metall - Verbindungen
5) Metall - Bor - Bindungsbeziehung.

Aus dem bisher Gesagten, und unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Bor - Metall - Chemie anderer Elemente als

11) T.Chiba, J.Phys.Soc.Japan 13, 7860 (1958)

12) H.Nöth und G.Schmid, Allg.u.prakt.Chemie,Wien 17,610 (1966)

des Eisens, kann man den Schluß ziehen, daß der Aufbau einer Bor - Eisen - Bindung immer dann gelingen sollte, wenn man für eine geeignete Ligandenwahl Sorge trägt. Dies gilt sowohl für die Liganden am Bor - Atom, wie für die Liganden am Eisenatom. Zwei Grenzfälle lassen sich dabei unterscheiden:

1) Sind die Liganden am Boratom stark elektronenziehend, so sollten die Liganden am Eisenatom gute Donoreigenschaften besitzen, um das Eisenatom zur Rückbindung mit dem Boratom zu befähigen.

2) Verfügen die Liganden am Boratom über gute Donoreigenschaften, so braucht das Eisenatom seinerseits keine Elektronen aus besetzten d - Bahnfunktionen zur Verfügung zu stellen, ja, es sollten sogar die Akzeptoreigenschaften der Liganden am Eisenatom gefördert werden.

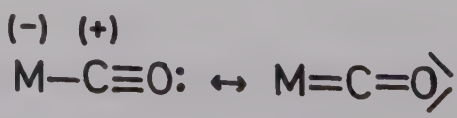
II.

Bor - Verbindungen des π - Cyclopentadienyl - dicarbonyl - eisens.

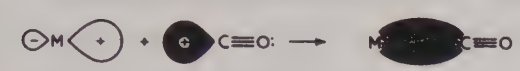
Einleitung.

Koordinationsverbindungen des Eisens in niedriger Oxidationsstufe sind meist dann stabil, wenn durch die Koordination geeigneter Liganden die Elektronenkonfiguration des nächstfolgenden Edelgases erreicht wird. Der Ligand bringt dabei üblicherweise ein Elektronenpaar zum Aufbau einer koordinativen Ligand - Eisen - σ - Bindung mit. Im Falle des Eisens (26 Elektronen) der Oxidationsstufe Null fehlen 10 Elektronen zum Erreichen der Edelgaskonfiguration des Kryptons (36 Elektronen). Der Aufbau von fünf koordinativen Bindungen an einem Eisen (0) - Atom führt jedoch zu einer starken negativen Aufladung des Eisenatoms. Dieser "Ladungsüberschuß" muß durch Rückbindungen zu den Liganden, z.B. durch dp (π) - Bindungen, ausgeglichen werden. Dies ist aber nur möglich, wenn die Liganden durch unbesetzte p -, d - oder π^* - Bahnfunktionen zum Aufbau derartiger Bindungen geeignet sind. Liganden in diesem Sinne, die durch synergetische Wirkung zwischen σ - Donor - und π - Akzeptorbindung stabilisierend wirken, sind das CO und das Anion $C_5H_5^-$.

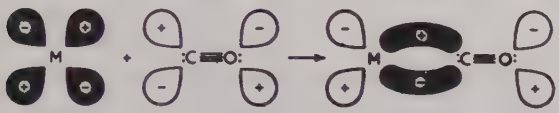
Der Lewis - Basencharakter des Kohlenmonoxids ist bekanntlich klein. Daß CO dennoch ein starker Ligand ist, liegt am Mehrfachbindungscharakter der Metall - CO - Bindung. Man kann die Bindungsverhältnisse in Metallkarbonylen sowohl durch ein Resonanzhybrid beschreiben



als auch mittels der Theorie der Molekül - Bahnfunktionen:



M - C - σ - Bindung



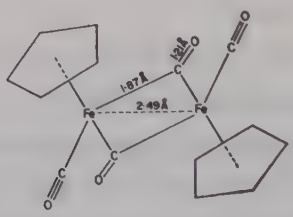
M - C - π - Bindung

Im MO - Schema nimmt man eine Ueberlappung der sp - Hybrid - Bahnfunktion des Kohlenstoffatoms im CO - Molekül mit einer s -, p -, d - Linearkombination des Metalls an sowie eine Ueberlappung einer d - Bahnfunktion oder (dp)π - Metall - Bahnfunktion von π - Symmetrie mit einer antibindenden π - Molekülbahnfunktion des Kohlenmonoxids. Die durch diese Linearkombinationen jeweils folgenden bindenden MO - Funktionen werden mit Elektronenpaaren besetzt. Insgesamt resultiert so eine geringe negative Aufladung des C - Atoms und eine positive des Metallatoms. Dementsprechend hat man für eine M - C - Bindung in Metallcarbonylen mit einem Dipolmoment von 0,5 D zu rechnen. Der Doppelbindungscharakter in dieser M - C - Bindung ist durch Bestimmung des Bindungsabstands und der Kfaftkonstante gesichert.

Nicht ganz so übersichtlich ist die Bindung des Cyclopentadienylrestes an das Metallatom zu beschreiben, da die Symmetrieverhältnisse etwas komplizierter sind. Das Cyclo-

pentadienylanion kann für koordinative Bindungen drei π - Elektronenpaare zur Verfügung stellen. Zur Linearkombination mit den Metall - Atombahnfunktionen sind geeignet Molekül - Bahnfunktionen des $C_5H_5^-$ - Anions von a -, e_1 - und e_2 - Symmetrie. Wiederum ist das Wechselspiel von Elektronendonor - und - Akzeptor - Funktion des $C_5H_5^-$ - Systems für die hohe Stabilität der Cyclopentadienylverbindungen von Bedeutung. Da diese Verhältnisse auch theoretisch weitgehend behandelt sind, dürfte diese kurze Skizzierung genügen.[13].

Im Komplex $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$, der erstmals 1955 von Piper und Wilkinson aus Eisenpentacarbonyl und Cyclopentadien dargestellt wurde[14], liegt ein elektronisch ausgewogenes System mit formal einwertigem Eisen vor. Die Chemie des π - Cyclopentadienyl-eisen - dicarbonyls ist bereits eingehend studiert, da der zweikernige Komplex leicht darstellbar ist. Im kristallinen Zustand liegt er in folgender centrosymmetrischen Struktur vor:[15]



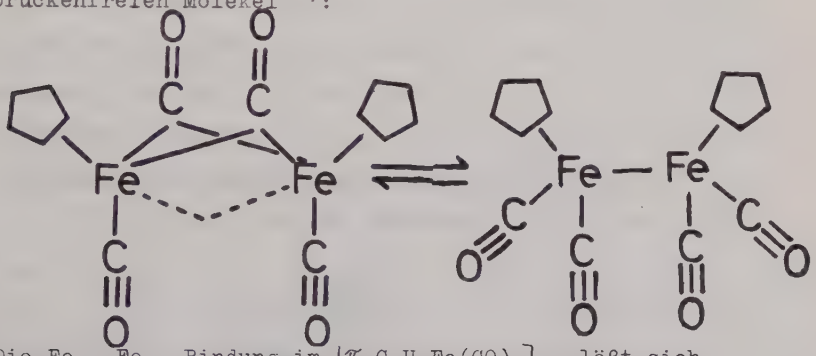
Der kurze Fe - Fe - Abstand und der Diamagnetismus der

13) G.E.Coates, Organometallic Compounds, London 1960

14) T.S.Piperuund G.Wilkinson,J.Inorg.Nucl.Chem.1,165(1955)

15) O.S.Mills,Acta Cryst.11,620 (1958)

Verbindung bezeugen eine Metall - Metall - Bindung. In Lösung liegt bei Raumtemperatur auf Grund der IR - Daten folgendes Gleichgewicht vor, d.h., ein Gleichgewicht zwischen einer CO - verbrückten Molekel und einer CO - brückenfreien Molekel[16]:



Die Fe - Fe - Bindung im $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ läßt sich leicht durch Halogene und Alkalimetalle spalten[3,17] gemäß folgendem Schema

$$NaFe\,\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2 \xleftarrow{Na} [\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2 \xrightarrow{X_2} X\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2$$

Darüber hinaus sind auch Einschiebungsreaktionen möglich, die im speziellen Fall des $SnCl_2$ auch als oxidative Addition aufgefaßt werden kann[18]. Sowohl das Natriumsalz als auch das Halogenid des π-$C_5H_5Fe(CO)_2$-Restes eignen sich zur Synthese weiterer Verbindungen, wie einerseits Piper, Lemal und Wilkinson[4] mit der Synthese

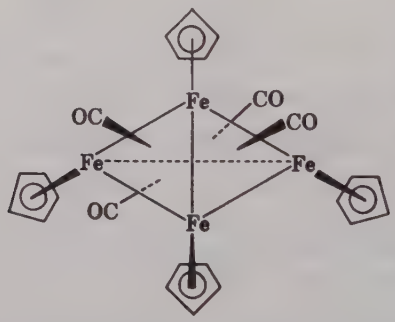
16) R.D.Fischer,A.Vogler und K.Noack,J.Organomet.Chem.7,135 (1967)

17) T.S.Piper und G.Wilkinson,J.Inorg.Nucl.Chem.1,165 (1955)

18) F.Bonati und G.Wilkinson,J.Chem.Soc.1964, 179

der ersten Si - Fe -σ- Bindung, als auch Fischer, Hafner und Stahl[19] mit der Synthese von C - Fe -σ- Bindungen zeigen konnten.

Beim Erhitzen geht das $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ unter CO - Verlust in einen tetrameren Komplex der Zusammensetzung $(\pi\text{-}C_5H_5FeCO)_4$ über. Die in dieser Verbindung bei ungewöhnlich niederen Wellenzahlen auftretende CO - Brückenschwingung (ν_{CO}: 1620cm^{-1}) legt CO - Moleküle nahe, die gleichzeitig an drei Metallatome gebunden sind. Daraus folgt auch der Strukturvorschlag des Autors[20]:



Auf Grund der chemischen Eigenschaften des dimeren Eisencyclopentadienyl-dicarbonyls läßt sich die Vermutung aussprechen, daß das $\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2$-Radikal zum Aufbau einer kovalenten Bor - Eisen - Bindung geeignet sein sollte. Als Synthesewege bieten sich dabei die folgenden Möglichkeiten an:

19) E.O.Fischer,S.Hafner und H.O.Stahl,Z.anorg.Chem.282,47 ((1956)

20) R.B.King, Inorg.Chem.5,2227 (1966)

1) $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2 + X_2BHal \longrightarrow X_2B\text{-}Fe\pi C_5H_5(CO)_2 + Hal\text{-}Fe\pi C_5H_5(CO)_2$

2) $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2 + X_2B\text{-}BX_2 \longrightarrow 2\ X_2B\text{-}Fe\pi C_5H_5(CO)_2$

3) $Na\ \pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2\ _2 + X_2BHal \longrightarrow X_2B\text{-}Fe\ C_5H_5(CO)_2 + NaHal$

4) $Cl\text{-}Fe\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2 + X_2BH \longrightarrow X_2B\text{-}Fe\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2 + HCl$

5) $HFe\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2 + X_2BH \longrightarrow X_2B\text{-}Fe\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2 + H_2$

6) $HFe\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2 + X_2BHal \longrightarrow X_2B\text{-}Fe\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2 + HHal$

7) $ClFe\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2 + X_2BM \longrightarrow X_2B\text{-}Fe\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2 + MCl$

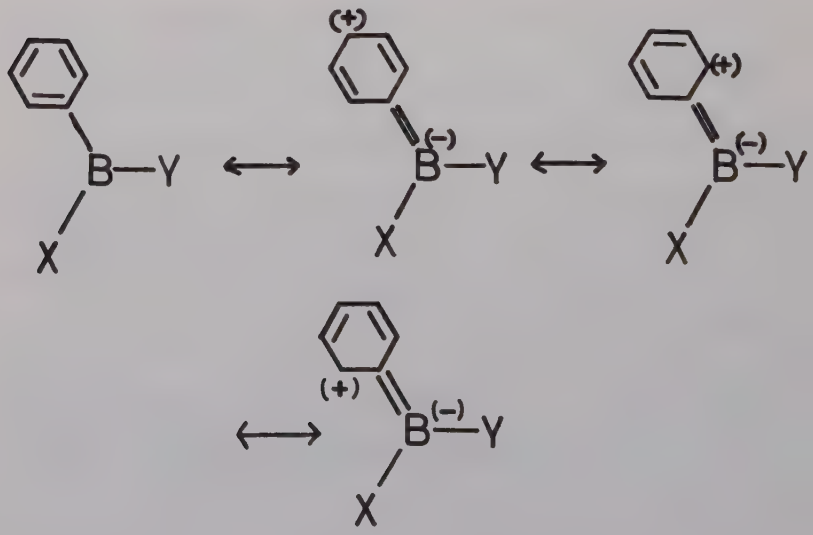
Reaktionsweg 7 fällt außer Betracht, da Alkalimatallverbindungen des Typs X_2BM (M = Li, Na, K) bisher noch nicht eindeutig gesichert sind. Auch die Reaktionswege 2 und 4 bis 6 schieden aus präparativen Erwägungen aus, obgleich eine erfolgreiche Synthese von Bor - Eisen - Verbindungen nach diesen Methoden möglich sein sollte. Reaktionsweg 1 scheint prinzipiell zur Synthese einer Bor - Eisen - Bindung geeignet, doch durften wegen zu erwartender Nebenreaktionen die Verhältnisse nicht ganz so klar wie bei Reaktionsweg 3 liegen. Dieser erschien einfach und erfolgversprechend, zumal sich hier keinerlei experimentelle Schwierigkeiten bei der Darstellung der Ausgangskomponenten sowie der Isolierung der Reaktionsprodukte ergeben sollten, und H.Nöth und G. Schmid bereits positive Erfahrungen gemacht hatten.[1,21,22)]

21) R.B.King und M.B.Bisnette, J.Organomet.Chem. 2, 15 (1964)

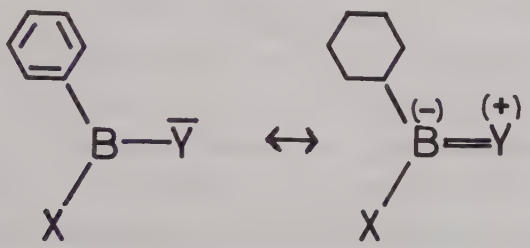
22) A.F.Clifford und A.K.Mukherjee, J.Inorg.Nucl.Chem. 25, 1005 (1963)

Ehe auf die Ergebnisse der oben erwähnten Umsetzungen eingegangen wird, sollen kurz die Bindungsverhältnisse in den eingesetzten Borverbindungen skizziert werden, da natürlich die Liganden am Boratom mit entscheidend für die Stabilisierung der Bor - Eisen - Bindung sind. Da die Bindungsverhältnisse bei den Borhalogeniden bereits oben kurz beschrieben sind (vgl. S 4), sollen nun noch die Verhältnisse bei den Phenyl - und Dimethyl - amino - bor - Bindungen diskutiert werden.

Auf Grund der Tatsache, daß der Phenylrest sowohl als π- Elektronenakzeptor als auch als π- Elektronendonator wirken kann, zeigt sich der Phenylrest als Ligand X, der durch andere Substituenten bewirkte Elektronendichteänderung am Boratom gut "neutralisieren" kann. Im Normalfall, d.h., wenn das Boratom Elektronenmangel aufweist, wird der Phenylrest stets als Donator wirken. Im Resonanzformalismus stellt sich dies wie folgt dar:



Für den Fall, daß der Rest Y ein starker Elektronendonator ist, der das Boratom über σ- und π- Bindung elektronisch abzusättigen vermag, kann der Phenylrest seinerseits als π- Akzeptor wirken und Elektronen vom Boratom abziehen. Auch dies sei anhand der hypothetischen mesomeren Grenzstrukturen skizziert:



Wenn das hier Gesagte gilt, so sollte die Phenyl - Bor - Gruppe relativ leicht in der Lage sein, die kovalente Bindung zwischen dem Boratom und dem Rest Y - in diesem speziellen Falle der Rest π-$C_5H_5Fe(CO)_2$ - zu stabilisieren[23]. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß zwischen den Liganden keine sterische Hinderung auftritt.
Nach bisherigen Untersuchungen sind die N - Atome in Aminoboranen stets sp^2 - hybridisiert. Im Gegensatz zum Kohlenstoff ist der Stickstoff jedoch elektronegativer, die BN - σ- Bindung folglich polarer als die B - C -σ- Bindung. Im sp^2 - hybridisierten N - Atom besetzt ein freies Elektronenpaar ein p - Orbital, das

23) H.Nöth und G.Schmid, Z.Naturforschg.20b,1006(1965)

mit dem unbesetzten p_z - Orbital des Bors unter Ausbildung einer π - Bindung überlappt. Monoaminoborane sind mit Olefinen isoelektronisch und isoster:

Der Gesamteffekt der σ - und π - BN - Bindung führt insgesamt zu einer negativen Ladung am Stickstoff. Diese ist wegen der π - Bindung aber wesentlich kleiner als sie durch die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Bor - und Stickstoff - Atom vorhergesagt werden kann. In summa wird das Boratom in Aminoboranen sowohl elektronisch als auch sterisch gut abgeschirmt. Daraus ergibt sich die Tatsache, daß man überall da, wo man eine Borverbindung mit einem weiteren Elektronenmangelsystem über eine kovalente Bindung verknüpfen will, mit der Einführung von Aminogruppen am Boratom am ehesten Erfolg haben sollte. Diese Vermutung hat sich z.B. bei der Synthese von Verbindungen mit B - Si - und B - Sn - Bindungen bestätigt[24,25].

24) H.Nöth und G.Höllerer, Angew.Chem.74, (1962)1962).

25) H.Nöth und K.H.Hermannsdorfer, Angew.Chem.76, 377, (1964).

Die Reaktion von Na-π-$C_5H_5Fe(CO)_2$ mit Borhalogeniden

Na-π-$C_5H_5Fe(CO)_2$ ist durch Umsetzung von Natriumamalgam mit $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ in Tetrahydrofuran leicht darstellbar. Es kann sowohl in Aether als auch in THF zur Reaktion mit Borhalogeniden gebracht werden. Wegen der Gefahr der Aetherspaltung durch Borhalogenide, die bei Aether langsamer als mit THF verläuft, ist Aether als Reaktionsmedium vorzuziehen.

Nach

$$(C_6H_5)_2BCl + Na\text{-}\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2 \rightarrow NaCl + (C_6H_5)_2B\text{-}Fe\text{-}\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2 \quad (1)$$

erhält man in 61%iger Ausbeute nahezu farblose, meist allerdings beige gefärbtes Diphenylboro - cyclopentadienyl - dicarbonyl - eisen. Im Gegensatz dazu ergibt die analoge Umsetzung mit Bis(dimethylamino) - borchlorid nicht nur Bis(dimethylamino) - boro - cyclopentadienyl - dicarbonyl - eisen, sondern auch beträchtliche Mengen an dimerem Cyclopentadienyldicarbonyleisen. Formal entspricht dies zwei Reaktionswegen, wobei (2b) einer Reduktion des Aminochlorids entspricht.

$$2\,[(CH_3)_2N]_2B\text{-}Fe\text{-}\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2 + 2\,NaCl \quad (2a)$$

$$2\,[(CH_3)_2N]_2BCl + 2\,Na\text{-}\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2 \longleftrightarrow$$

$$[(CH_3)_2N]_2B\text{-}B[N(CH_3)_2]_2 + [\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2 + 2\,NaCl \quad (2b)$$

Eine vollständige Trennung der beiden Eisenverbindungen war

nicht möglich, sodaß die Amino - bor - eisen - Verbindung nur zu ca 60% angereichert werden konnte. Die nach (2b) zu erwartende sehr stabile Dibor - Verbindung , wurde nur ^{11}Bor - kernresonanzspektroskopisch durch sein Signal bei -36 ppm nachgewiesen. Im Prinzip findet sich bezüglich des Verhaltens von $(C_6H_5)_2BCl$ und $\left[(CH_3)_2N\right]_2BCl$ gegenüber $Na\text{-}\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2$ eine Parallele bei den Reaktionen dieser Borhalogenide mit $Na\text{-}\pi\text{-}C_5H_5W(CO)_3$, da ebenfalls bei der Aminoverbindung beträchtliche Mengen an $\left[\pi\text{-}C_5H_5W(CO)_3\right]_2$ gebildet werden [26]. Es ist naheliegend, der Analogie im Reaktionsverhalten entsprechende Gründe zuzuschreiben, die in der hohen thermodynamischen Stabilität der Dibor - Verbindung zu suchen sind. Zweifelsohne ist die Bis(dimethyl) amino) - bor - Gruppe ein Ligand geringer Elektronegativität, was ähnlich wie im Falle von $CH_3Fe\text{-}\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2$ eine schwache X - Fe - Bindung zur Folge hat.
In der Tat ist ein $Cl_2B\text{-}Fe\text{-}\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2$ nach (3) recht gut darstellbar,

$$BCl_3 + Na\text{-}\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2 \rightarrow Cl_2B\text{-}Fe\text{-}\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2 + NaCl \quad (3)$$

wenngleich die weitere Substitution

$$Cl_2B\text{-}Fe\text{-}\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2 + Na\text{-}\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2 \rightarrow ClB\left[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2\right]_2 + NaCl \quad (4)$$

nur zu $\left[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2\right]_2$ nicht jedoch zu einer definierten

26) G.Schmid und H.Nöth, J.Organomet.Chem. 7, 129 (1967).

Eisen - Bor - Verbindung führt. Dies legt nahe, daß das π-$C_5H_5Fe(CO)_2$ - Anion am Eisen und nicht am Boratom von Cl_2B-Fe-π-$C_5H_5(CO)_2$ angreift, da letzteres Molekül mutmaßlich mit dem Lösungsmittel Aether koordiniert.
Da Bortribromid eine stärkere Lewis - Säure als Bortrichlorid ist, könnte man eine Stabilitätszunahme in Richtung Cl_2B-Fe-π-$C_5H_5(CO)_2$ nach Br_2B-Fe-π-$C_5H_5(CO)_2$ erwarten. Zwar setzt sich BBr_3 mit Na-π-$C_5H_5Fe(CO)_2$ in THF relativ rasch um, doch entspricht der Reaktionsverlauf mit Ausnahme der NaBr - Bildung nicht dem Umsatz (5).

$$BBr_3 + Na\text{-}\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2 \rightarrow Br_2B\text{-}Fe\text{-}\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2 + NaBr \quad (5)$$

Ursache dafür ist mutmaßlich eine Tetrahydrofuranaufspaltung, die zur Bildung der ω-Brombutoxigruppe führt. Zweifelsohne könnte ein $Br(CH_2)_4O(Br)B$-Fe-π-$C_5H_5(CO)_2$ oder $[Br(CH_2)_4O]_2B$-Fe-π-$C_5H_5(CO)_2$ das erste Reaktionsprodukt der Umsetzung nach (5) sein, isoliert wurde nach Erhitzen des Reaktionsgutes im Vakuum jedoch Ferrocen, sowie eine goldgelbe, flüchtige, sich bei Raumtemperatur zersetzense Flüssigkeit, die Fe, B, und Br im Molverhältnis 1:1:1 enthielt. Das Auftreten von Ferrocen legt eine Cyclopentadienyl - Uebertragung nahe. Für die flüchtige, gelbe Verbindung wird die Formel $Br(CH_2)_4OBFe(CO)_4$ postuliert, da diese dem gefundenen Molverhältnis entspricht und mit IR - und ^{11}B - NMR - Daten vereinbar ist. Das Produkt war jedoch nicht rein erhältlich.

Chemische Eigenschaften der Verbindungen $X_2B\text{-}Fe\text{-}\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2$

Diphenylbor - cyclopentadienyl - dicarbonyl - eisen besitzt im Gegensatz zu den übrigen Verbindungen des Typs $X_2B\text{-}Fe\text{-}\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2$ ($X = N(CH_3)_2$, Cl) einen definierten Schmelzpunkt und löst sich monomer in Benzol. Es ist jedoch äußerst sauerstoffempfindlich: Reaktionsprodukte sind Tetraphenyldiboroxid und $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$. Die Hydrolyse erfolgt nur in Gegenwart von Lösungsvermittlern, z.B. Aceton, rasch. Gleiches gilt auch für die beiden anderen Verbindungen, obschon $Cl_2B\text{-}Fe\text{-}\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2$ mit Wasser rasch reagiert. Alle Verbindungen reduzieren Silbernitratlösung sofort zu metallischem Silber. Von den hier aufgeführten Verbindungen ist $Cl_2B\text{-}Fe\text{-}\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2$ die reaktionsfähigste. Der Lewis - acide Charakter der Cl_2B - Gruppe drückt sich in der glatt erfolgenden Triäthylamin - Addition gemäß (6) aus. Mit Dimethylamin erfolgt Aminolyse der Cl - B - Bindung, jedoch ist auch nach (7)

$$Cl_2B\text{-}Fe\text{-}\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2 + (C_2H_5)_3N \rightarrow (C_2H_5)_3N\cdot Cl_2B\text{-}Fe\text{-}\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2 \quad (6)$$

$$Cl_2B\text{-}Fe\text{-}\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2 + 4\ HN(CH_3)_2 \rightarrow [(CH_3)_2N]_2B\text{-}Fe\text{-}\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2 + 2\ (CH_3)_2NH\cdot HCl \quad (7)$$

das $[(CH_3)_2N]_2B\text{-}Fe\text{-}\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2$ nur in etwa 60%iger Reinheit isolierbar, wiederum wegen der Bildung von $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]$

Spektroskopische Untersuchungen der Verbindungsklasse $X_2B-Fe-\pi-C_5H_5(CO)_2$

Zur Ermittlung bzw. Abschätzung von Bindungsverhältnissen in borsubstituierten Metallcarbonylen hat sich die ^{11}B - Kernresonanzspektroskopie sowie die IR - Spektroskopie bewährt.

Die Lage der ^{11}B - Kernresonanzsignale gibt Auskunft über die elektronische Absättigung des Borkernes, die umso besser ist, je höher die Elektronendichte am Boratom und je gleichmäßiger sie räumlich verteilt ist. Allerdings erlaubt die beobachtete chemische Verschiebung, insbesondere wenn Elemente aus der 2. oder höheren Periode an das Bor gebunden sind, keine unmittelbare Aussage über die Bindungsverhältnisse. Nur wenn relativ geringfügige Aenderungen im Molekülgefüge vorgenommen werden, darf man aus dem Gang der chemischen Verschiebung bestimmte Schlußfolgerungen ziehen[27].

Bei den hier dargestellten Verbindungen war es nicht einfach, gute ^{11}B - Kernresonanzspektren zu erhalten, da die Löslichkeitsverhältnisse relativ schlecht sind. Die Signale sind breit, die Spektren jedoch auch bei verschiedenen Ansätzen innerhalb der Fehlergrenze ($\pm$ 3ppm) reproduzierbar. Die gemessenen chemischen Verschiebungen gegenüber $BF_3 \cdot OEt_2$ als inneren Standard sind:

27) H.Nöth und H.Vahrenkamp, Chem.Ber. 99, 1049(1966)

$(C_6H_5)_2B$-Fe-π-$C_5H_5(CO)_2$	-37ppm
Cl_2B-Fe-π-$C_5H_5(CO)_2$	-5 ppm
$[(CH_3)_2N]_2B$-Fe-π-$C_5H_5(CO)_2$	-21ppm

Im Vergleich mit den Ausgangschloriden liegen alle Signale bei höherem Feld. Während die Abfolge der chemischen Verschiebung in X_2BCl jedoch $X = C_6H_5 < Cl < N(CH_3)_2$ ist, finden wir hier $C_6H_5 < N(CH_3)_2 < Cl$. Nimmt man an, daß der Nachbargruppeneffekt der π-$C_5H_5Fe(CO)_2$-Gruppe bei allen Verbindungen gleich bleibt, dann kommt dem Boratom in Cl_2B-Fe-π-$C_5H_5(CO)_2$ die höchste Abschirmung auf Grund einer hohen Fe-B-Mehrfachbindung zu. Während die ^{11}B - Kernresonanzspektren ein sehr gutes analytisches Hilfsmittel sind, um Reaktionsverlauf und Einheitlichkeit der Verbindungen zu prüfen, vermitteln die IR - Spektren ein detaillierteres Bild über die Struktur der Verbindungen. Speziell die CO - Valenzschwingung eignet sich als hervorragendes Indiz für den Einfluß von Substituenten. Darüber hinaus bestimmt die Symmetrie der Verbindung Zahl und Lage der IR - aktiven CO - Schwingungen. Die Lage der CO - Banden wird in starkem Ausmaß von der Stärke der Bindung des Kohlenmonoxids an das Zentralatom bestimmt. Sie erlaubt Rückschlüsse auf die Eisen - Bor - Bindung. Liegen nämlich geringen (dp)π - Anteile in der Eisen - Bor - Bindung vor, so ist die Rückbindung von Metall -d - Elektronen in antibindende π^*- Orbitale der CO - Gruppen bevorzugt,

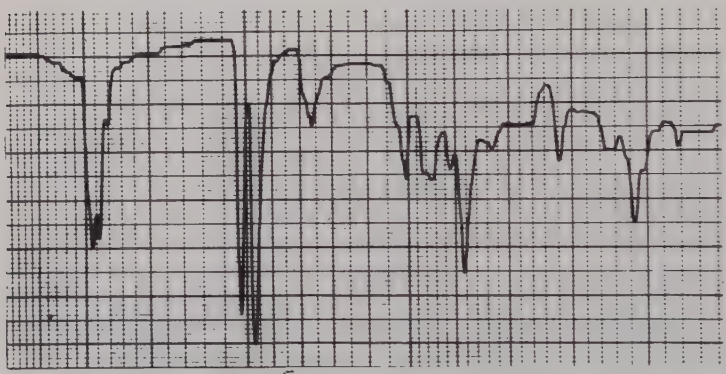
was zu einer Zunahme des M = C - Doppelbindungscharakters und einer Schwächung der C ≡ O - Dreifachbindung und damit zu einer Verschiebung der CO - Banden nach kleineren Wellenzahlen führt. Entsprechend ist dann das Boratom elektronisch weniger abgeschirmt, sein leeres p_z - Orbital muß folglich in Wechselwirkung mit geeigneten Orbitalen der anderen Borliganden stehen. Bei stärker ausgeprägter Ueberlappung der Eisen - d - Orbitale mit dem leeren p_z - Orbital des Boratoms ist die Rückbindung zu CO - Orbitalen geringer, was zu einer Zunahme des CO - Dreifachbindungscharakters führt. Parallel damit sollte eine stärkere elektronische Abschirmung des Boratoms gehen. Für die Verbindungen X_2B-Fe-π-$C_5H_5(CO)_2$ gleicher Struktur wird die Lage der CO - Valenzschwingungen nur durch den Substituenten X beeinflußt. Beim Vergleich mit Verbindungen X-Fe-π-$C_5H_5(CO)_2$ ist hingegen die Gesamtwirkung von X_2B zu betrachten. In der nachfolgenden Tabelle sind die Banden im CO - Valenzschwingungsbereich zusammengestellt.

Tabelle:

CO - Valenzschwingungen (in cm^{-1}) der Verbindungen X-Fe-π-$C_5H_5(CO)_2$ in Nujol

X	endständige CO	brückenständige CO
Fe-π-$C_5H_5(CO)_2$	2005, 1958	1786
Cl_2B-	2070m, 2010vs, 1980vs	1780vs
$(C_6H_5)_2B$-	2010vs, 1970vs	1770vs
$Et_3N \cdot Cl_2B$-	2010vs, 1940vs	1780vs
$(Me_2N)_2B$-	2020vs, 1970vs	1790m

Legt man den Verbindungen $X_2B\text{-}Fe\text{-}\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2$ diese einfache Struktur ohne Assoziationseffekte zugrunde, dann sollten in den IR - Spektren keine CO - Brückenschwingungen beobachtbar sein. In der Tat fand sich im IR - Spektrum von $\left[(CH_3)_2N\right]_2B\text{-}Fe\text{-}\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2$, das sofort nach seiner Darstellung in THF - Lösung aufgenommen wurde, die CO - Brückenschwingung nur in sehr geringer Intensität.



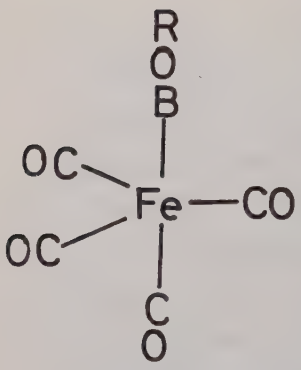
IR - Spektrum von $\left[(CH_3)_2N\right]_2B\text{-}Fe\text{-}\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2$ in THF unmittelbar nach der Darstellung bei -78° C.

Folglich legen die in Nujol - Suspension aufgenommenen IR - Spektren nahe, daß a) sich die Verbindungen unter Bildung von $\left[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2\right]_2$ zersetzen, oder daß b) die Verbindungen in festem Zustand assoziiert sind. Gegen a) spricht, daß in den Spektren die sehr intensiven terminalen CO - Banden von $\left[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2\right]_2$ fehlen, während für b) die schlechte Löslichkeit der Produkte spricht. Im Falle von $Et_3N\cdot Cl_2B\text{-}Fe\text{-}\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2$ ist das Auftreten der CO - Brückenschwingung allerdings nicht er-

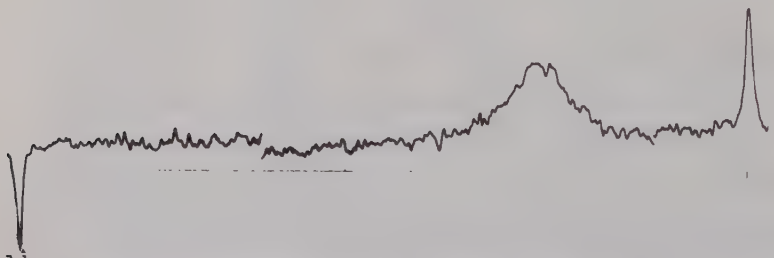
klärbar.

Eindeutig erweist sich die Cl_2B - Gruppe als stärkster Akzeptor, sei es durch den induktiven Effekt alleine, oder zusammen mit dem gleichsinnig gerichteten mesomeren. Daß der induktive Effekt alleine nicht ausreichend zur Erklärung ist, dafür spricht die gute Abschirmung des Boratoms. Insbesondere die Belastung der Cl_2B - Gruppe mit Triäthylamin bewirkt eine nicht unbeträchtliche Verschiebung der CO - Absorption zu kleineren Wellenzahlen, da nur eine Fe - B - dp(π) - Beziehung gebrochen wird. Hingegen scheint der Effekt der $(C_6H_5)_2B$ - und der $[(CH_3)_2N]_2B$ - Gruppe auf die CO - Frequenzen weitgehend identisch. Im Zusammenhang mit den ^{11}B - Kernresonanzdaten folgt daraus, daß die Bindungsstärke der Fe - B - Bindung in der Reihe $R_2N < C_6H_5 < Cl$ zunimmt.

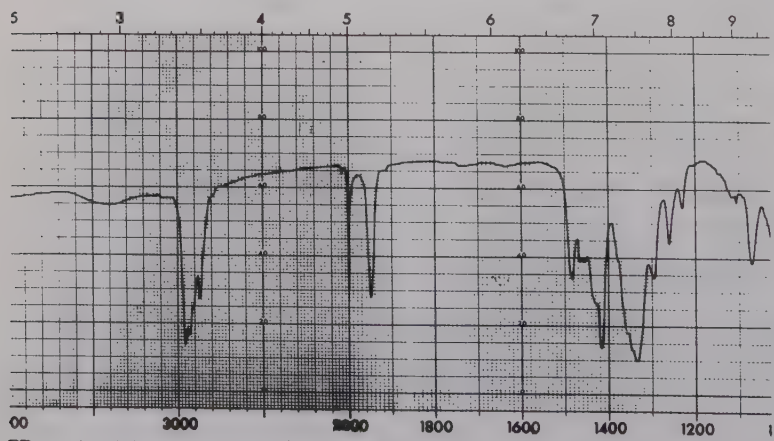
Abschließend sei noch kurz auf die spektroskopischen Daten der Verbindung $Br(CH_2)_4OBFe(CO)_4$ eingegangen. Die ^{11}B - Kernresonanz liefert zwei Signale bei -16,8 und -18,2 ppm, obgleich nur ein einziges Signal erwartet wird falls nur eines der beiden möglichen geometrischen Isomeren vorliegt. Eine sehr schwache Bande im IR - Spektrum der Verbindung bei 2040cm^{-1} sowie zwei starke Banden bei 1999 und 1945cm^{-1} und die Abwesenheit der Cyclopentadienyl - Schwingungen sind weitere Hinweise für das Vorliegen eines Borin - Komplexes $XBFe(CO)_4$. Bei Vorliegen der idealen C_{3v} - Symmetrie sind nämlich



drei IR-aktive Schwingungen zu erwarten (zwei in A_1, eine in E). Durch die Abwinkelung des Alkylrestes am O-Atom ist mit einer Symmetrieerniedrigung in Richtung C_s bzw C_i zu rechnen, die zum Auftreten einer weiteren CO-Valenzschwingung führt, was nicht beobachtet werden konnte. Diese Verbindung wäre damit das erste Alkoxiborin-eisentetracarbonyl und damit der vierte Vertreter von Borin - Metall - Komplexen überhaupt.



^{11}B - Kernresonanzspektrum von $Br(CH_2)_4OBFe(CO)_4$



IR - Spektrum von $Br(CH_2)_4OBFe(CO)_4$

III.

Cyclopentadienyl - eisen - carbonyl - Borhalogenid - Addukte

Einleitung

Im Abschnitt II wurden Reaktionen beschrieben, die sich für die Knupfung von Bor - Eisen - Bindungen der thermodynamisch stark begunstigten NaCl - bzw NaBr - Bildung bedienten (Reaktionsweg 3, S. 13). Prinzipiell sollte man auch vom dimeren Eisen -π- cyclopentadienyl - dicarbonyl ausgehend Eisen - Bor - Bindungen aufbauen können (Reaktionstyp 1, S. 13), da eine Eisen - Eisen - Bindung durch Borhalogenide spaltbar sein könnte. Die dabei erwartete Reaktion sollte in einem Angriff der Lewis - Säure BX_3 auf die Metall - Metall - Bindung bestehen. Dafur kommen vier Möglichkeiten in Betracht:

1.) Ein Angriff der Lewis - Säure BX_3 an die Eisen - Eisen - Bindung erfolgt zwar, die Wechselwirkung ist aber zu gering, um das "Addukt" isolieren zu können.

2.) Die Wechselwirkung ist stark genug, um das Addukt in Substanz zu fassen, wie dies z.B. vom Addukt $Co_2(CO)_8 \cdot AlBr_3$ bekannt ist[28].

3.) Es erfolgt primär ein Angriff der Lewis - Säure BX_3 an die Eisen - Eisen - Bindung. Im Sekundärschritt wird aber eine Spaltung dieser erreicht, wobei sich an die $Fe\text{-}\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2$ - Reste einmal der BX_2 - Rest, zum anderen das Halogen anlagert unter Ausbildung zweier σ - Bindungen[I].

28) P.Chini und R.Ercoli, Gazz.chim.ital.88,1170(1958)

I) Nach diesem Reaktionsschema sollten sich Verbindungen vom Typ $X_2B\text{-}Fe\text{-}\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2$ darstellen lassen, die auch

4.) Der Addition folgen Reaktionen nach, die z.B. zur CO - Eliminierung führen.

Reaktion von $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ mit Borhalogeniden

Bei der Umsetzung von $Co_2(CO)_8$ mit Borhalogeniden erfolgt nur mit"basischen" Borverbindungen eine Spaltung der Kobalt - Kobalt - Bindung[2]. Aus $Co_2(CO)_8$ und $[(CH_3)_2N]_2BCl$ erhält man $(CO)_4CoCl$ und $(CO)_4Co\text{-}B[N(CH_3)_2]_2$ Hingegen wird $AlBr_3$ glatt, im Gegensatz zu BBr_3 an

- - - - - - - - - - - - - - - - - -

durch Reaktion von $Na\text{-}\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2$ mit X_2BHal unter Natriumhalogenid - Abspaltung darstellbar sind. Der Rest X kann zwar prinzipiell jeder beiebige Rest sein, er muß aber die Bor - Eisen - Bindung stabilisieren oder wenigstens nicht soweit lockern, daß die Bindung aufspaltet. Reaktionen, die nach diesem Schema ablaufen, sind bekannt. Ein interessanter Spezialfall ist z.B. die unter dem Namen "Einschiebungsreaktion" bekannte Reaktion zwischen $SnCl_2$ und $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$, bei der sich das $SnCl_2$ zwischen die beiden Eisenatome im Komplex einschiebt.[29].

29) F.Bonati und G.Wilkinson,J.Chem.Soc. 1964, 179

$Co_2(CO)_8$ addiert, wenngleich nur locker[28]. Dieser Reaktionsweg sollte auch für das isoelektronische $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ gelten.

Setzt man gemäß der Gleichung (8)

$$[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2 + BBr_3 \rightarrow [\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2 \cdot BBr_3 \quad (8)$$

äquimolekulare Mengen von BBr_3 und $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ bei Raumtemperatur in Benzol um, so erhält man nahezu momentan einen rotbraunen Niederschlag des Addukts in ca 60%iger Ausbeute. Die Verbindung schmilzt bei 60°C unter Zersetzung. Es ist eine an der Luft stark rauchende Verbindung, die in Benzol mäßig löslich ist. Führt man dieselbe Reaktion in Aether durch, so erfolgt keine Umsetzung. Dies ist ein Beweis dafür, daß $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ eine schwächere Base ist als Diäthyläther.

Aus dem Ergebnis obiger Reaktion kann man schließen, daß auch andere Lewis - Säuren zur Adduktbildung mit $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ fähig sein sollten. Mit dem im Vergleich zu BBr_3 schwächeren Lewis - Säure BCl_3 erhält man ebenfalls eine rote bis rotbraune Verbindung vom Zersetzungspunkt 91 - 92°C. Die analytischen Daten sprechen für eine Verbindung der Zusammensetzung $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2 \cdot BCl_2$. Nicht völlig auszuschließen ist jedoch auch eine Zusammensetzung $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2 \cdot 0{,}6BCl_3$. Messungen des Paramagnetismus könnten zur Klärung beitragen. Das Molekulargewicht wurde in Benzol nach der kryoskopischen Methode zu 436 bestimmt. Silbernitrat

wird von der Verbindung erst im Verlauf von ein bis zwei Minuten zu elementarem Silber reduziert. Die Substanz ist in Benzol und THF löslich, in Pentan etwas löslich.
Führt man die gleiche Umsetzung nicht bei Raumtemperatur, sondern in siedendem Benzol durch, so erhält man ein hellbeiges Produkt der Zusammensetzung $Fe_2(\pi\text{-}C_5H_5)_2(CO)_4BCl_4$. Dieses fällt in einer Ausbeute von 35% an. Der Zersetzungspunkt wurde zu 125°C bestimmt. An Licht färbt sich die Verbindung ockerfarben. Sie ist im Gegensatz zu dem oben genannten Produkt in Benzol und Pentan unlöslich.
Die Frage, ob auch ein substituiertes Borbromid, das Phenylbordibromid, gemäß (9)

$$[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2 + C_6H_5BBr_2 \rightarrow [\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2 \cdot C_6H_5BBr_2 \quad (9)$$

zu einem Addukt reagiert, konnte in diesem Sinne nicht positiv beantwortet werden. Zwar erhält man bei der Umsetzung dieser Komponenten ein Produkt vom Zersetzungspunkt 96 -100°C, dessen analytische Zusammensetzung jedoch eine Formel $(\pi\text{-}C_5H_5FeCO)_4 \cdot C_6H_5BBr_2$ nahelegt. Die Ausbeute an diesem Produkt betrug 40% bezogen auf $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$. Es handelt sich jedoch auf keinen Fall um eine Verbindung, der der Komplex $(\pi\text{-}C_5H_5FeCO)_4$ zugrunde liegt, da das IR Spektrum dagegen spricht.
Versuche, Addukte des $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ mit Diphenylborbromid sowie Bis(dimethylamino) - borbromid und Bortris(dimethylamid) darzustellen, schlugen fehl. Dies steht auch im Einklang mit der Arbeitshypothes, wonach diese

Borverbindungen keine ausreichend starken Lewis - Säuren sind.

Schließlich wurde versucht, ausgehend vom tetrameren Eisen - π - cyclopentadienyl - carbonyl $(Fe\text{-}\pi\text{-}C_5H_5CO)_4$, eine Bor - Eisen - Verbindung darzustellen. Da dieses Eisencarbonyl jedoch sowohl thermisch als auch gegenüber Luft, Feuchtigkeit und anderen chemischen Agentien überraschend stabil ist, war eine Spaltung der Eisen - Eisen - Bindungen durch Bortribromid in Benzol bei Raumtemperatur nicht zu erreichen. In Gegenwart von BBr_3 - Ueberschuß wandelte sich das Tetramere ins das Kation um, d.h., BBr_3 muß oxidierende Wirkung besitzen.

$$(\pi\text{-}C_5H_5FeCO)_4 \xrightarrow{BBr_3} (\pi\text{-}C_5H_5FeCO)_4^+BBr_4^- \qquad (10)$$

Das dunkelgrüne Tetrabromoborat stellt eine Verbindung vom Schmelzpunkt 121°C dar. Die Existenz des Kations $(\pi\text{-}C_5H_5FeCO)_4^+$ wurde bereits von King bewiesen, der es durch Reaktion von $(\pi\text{-}C_5H_5FeCO)_4$ mit Brom als $(\pi\text{-}C_5H_5FeCO)_4Br_3$ erhielt [20].

Zur Struktur der Verbindungen

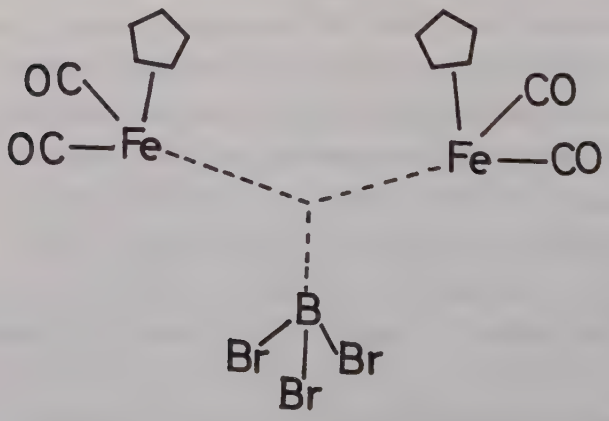
Die Schwerlöslichkeit von $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2 \cdot BBr_3$ in Benzol vereitelte die Aufnahme des ^{11}B - NMR - Spektrums. Vereint man das Eisencarbonyl jedoch mit Dimethylaminoborbromid, so beobachtet man nur ein einziges Signal bei -20,2 ppm, das um 5,5 ppm zu höherem Feld im Vergleich zum freien Aminoborbromid verschoben ist. Dies legt eine eindeutige, wenngleich schwache Wechselwirkung mit der Base $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ nahe, wobei rascher Austausch zu postulieren ist:

$$[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2 + R_2NBBr_2 \rightleftarrows [\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2 \cdot R_2NBBr_2 \quad (11)$$

Für die Verbindung "$[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2 \cdot BCl_2$" fand sich in Benzol ein einziges Signal bei -21,3 ppm. Dieses liegt im Bereich der Verbindungen mit dem Cl_2B - Metall - Strukturelement, bringt aber nur die Aussage, daß eine einzige Sorte Boratome vorliegt im Gegensatz zu den "$(\pi\text{-}C_5H_5FeCO)_4 \cdot C_6H_5BBr_2$", dessen ^{11}B - NMR - Spektrum ein breites, wenig strukturiertes Signal von -70 bis -50 ppm aufweist. Dies deutet darauf hin, daß das Produkt entweder nicht einheitlich ist oder leicht $C_6H_5BBr_2$ (^{11}B - Signal: -57,5 ppm) abspaltet.

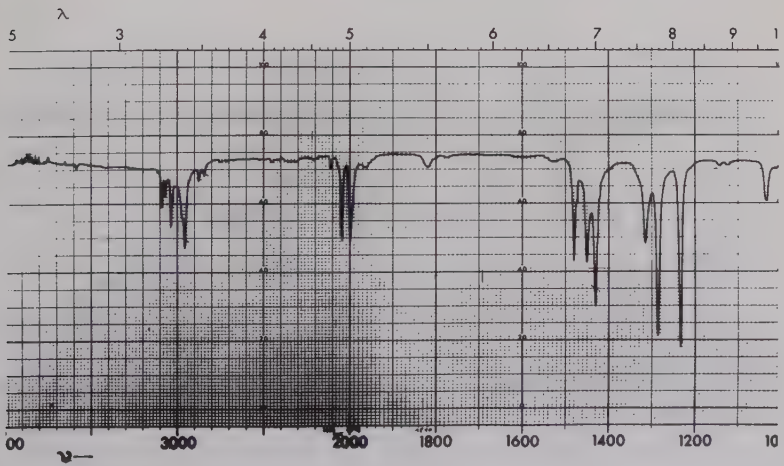
Die bereits aus den analytischen Daten gezogene Folgerung, daß es sich bei $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2BCl_2$ und $(\pi\text{-}C_5H_5FeCO)_4 \cdot C_6H_5BBr_2$ nicht um reine Verbindungen handelt, wird durch die IR -Spektren belegt. Neben neuen Banden finden sich

jene des $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$. Sie legen nahe - ohne daß die Argumente hier voll diskutiert werden - für "$[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2 \cdot BCl_2$" ein Gemisch von $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2 \cdot BCl_3$ mit $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ anzunehmen, sodaß das ^{11}B - Signal dem BCl_3 - Addukt zuzuordnen wäre. Nicht deutbar sind die Verhältnisse für "$(\pi\text{-}C_5H_5FeCO)_4 \cdot C_6H_5BBr_2$".
Im Addukt $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2 \cdot BBr_3$ finden sich <u>keine</u> Brücken-CO - Banden, dagegen drei starke Banden bei 2035,2000 und 1990cm^{-1}. Diese Zahl stimmt mit dem für nachstehendes Modell zu erwartenden drei Banden überein. In diesem Modell ist jedes Eisenatom hexakoordiniert und besitzt zwei terminale CO - Moleküle. Das BBr_3 ist über eine Dreizentrenbindung an die beiden Eisenatome gebunden.

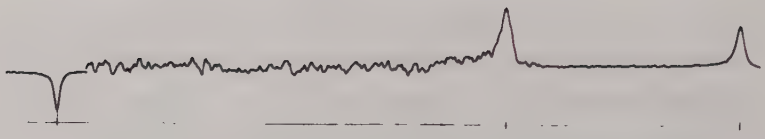


Im Prinzip analoges gilt für das Addukt $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2 \cdot$

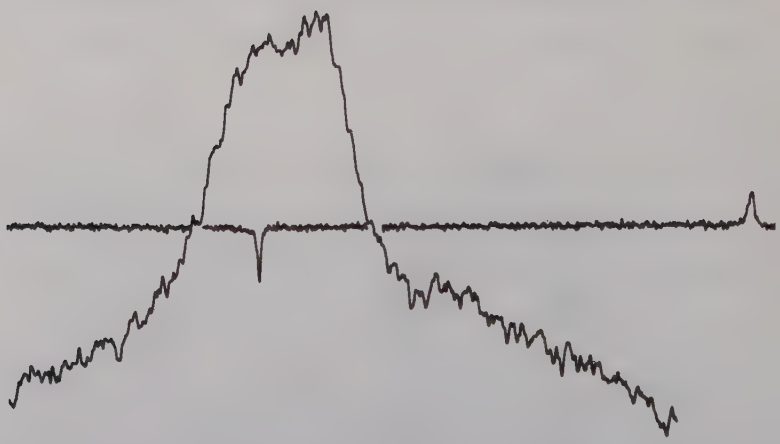
$AlBr_3$, das drei CO - Absorptionsbanden bei 2042,1995 und 1951cm^{-1} zeigt, mit einer Bande bei 1773cm^{-1} jedoch auch noch Brücken - CO zu erkennen gibt.
In der Verbindung $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2BCl_4$ fehlt ebenfalls jede CO -Brückenschwingung. Die beiden starken Banden bei 2115 und 2055cm^{-1} würden sich gut einem monomeren $\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2\text{-}BCl_2$ zuordnen, würde der Borgehalt der Verbindung nicht dagegen sprechen.
In der Verbindung $(\pi\text{-}C_5H_5FeCO)_4BBr_4$ liegt im CO - Bereich nur eine einzige starke IR - Bande bei 1673cm^{-1}.
Die entsprechende Bande in $(\pi\text{-}C_5H_5FeCO)_4$ findet sich bei 1620cm^{-1}, die bei der Oxidation zum Kation in der Verbindung $(\pi\text{-}C_5H_5FeCO)_4Br_3$ nach 1675cm^{-1} verschoben wird[20].
Dieser Vergleich sichert die Struktur des Tetrabromoborats.



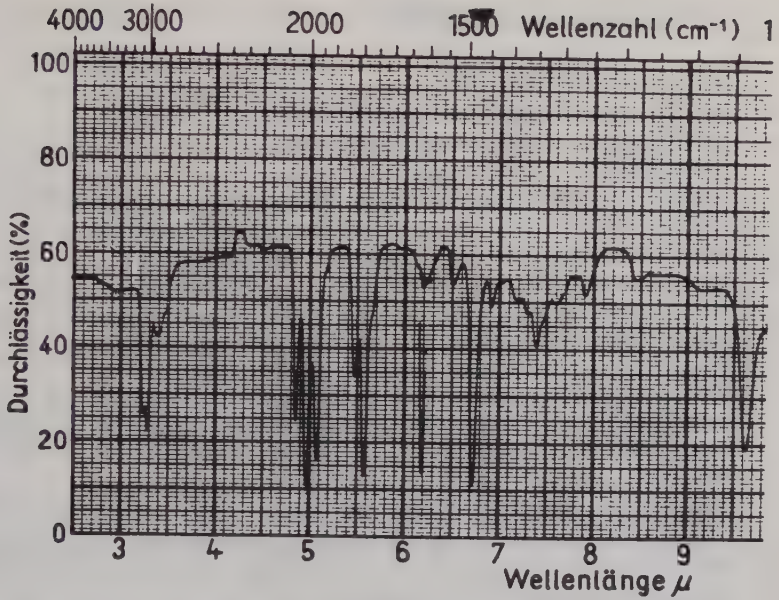
IR -Spektrum von $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2 \cdot BBr_3$ in Dichloräthan



^{11}B - Kernresonanzspektrum von "$[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2 \cdot BCl_2$"



^{11}B - Kernresonanzspektrum von "$(\pi\text{-}C_5H_5FeCO)_4 \cdot C_6H_5BBr_2$"



IR - Spektrum von "(π-$C_5H_5FeCO)_4 \cdot C_6H_5BBr_2$" (in Benzol)

Beschreibung der Versuche

Analysenmethoden:

a) Bor: Die Substanzen wurden zur Borbestimmung mit konz. H_2SO_4 und 30%igem H_2O_2 aufgeschlossen. Das Bor wurde aus der Lösung des Aufschlusses durch Zugabe von Methanol als Borsäuremethylester abdestilliert. Nach der Hydrolyse wurde zu der Bor-haltigen, neutralisierten Lösung Mannit gegeben und gegen Bromthymolblau mit 0,1n NaOH titriert.

b) Stickstoff: Dieser wurde durch Aufschluß nach Kjeldahl bestimmt.

c) Halogene: Der Aufschluß der Substanzen erfolgte nach Wurzschmitt. Die alkalischen Lösungen wurden nach Ansäuern mit HNO_3 nsch Volhard titriert.

d) Eisen: Es wurde aus den unter a) oder c) beschriebenen Aufschlüssen nach der Dichromat - Methode bestimmt.

Ausgangspräparate:

Mit Ausnahme des $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$, das von der Firma Alpha Inorganic bezogen wurde, wurden alle anderen Ausgangspräparate nach den gängigen Methoden selbst hergestellt.

Diphenylbor - eisen -π- cyclopentadienyl - dicarbonyl

Zu einer Lösung von 20 mmol Diphenylborchlorid in 10 ml Aether läßt man in einer halben Stunde eine tief rotbraune Lösung von 20 mmol Natrium -π- cyclopentadienyl - dicarbonyl - ferrat in 200 ml THF zutropfen. Es trat zunächst Entfärbung ein, doch nach wenigen Millilitern Zugabe von Na-π-$C_5H_5Fe(CO)_2$ färbte sich die Lösung kräftig braun, gleichzeitig fiel NaCl aus. Nachdem das Reaktionsgemisch weitere 30 Min. gerührt worden war, wurde von entstandenem NaCl abgefrittet und vom Filtrat das THF abgezogen. Der Rückstand wurde in 20 ml Aether aufgenommen und anschließend mit 60 ml Petroläther versetzt. Es fiel ein braunes Pulver aus, das abgefrittet, mit Petroläther gewaschen, und im Oelpumpenvakuum (OeV) getrocknet wurde. Nach Umfällen resultierte ein hellbraunes Produkt vom Fp. 127 - 130°C. Die Ausbeute betrug 4,2 g (61%).

$C_{19}H_{15}BFeO_2$ (342,02)

Ber. B 3,16% Fe 16,34%

Gef. B 3,2 % Fe 16,5 %

Molekulargewicht in Benzol: 390

Versuch zur Darstellung von Bis(dimethylamino)bor - eisen - π- cyclopentadienyl - dicarbonyl

a) Man setzt 20 mmol (2,7 g = 2,9 ml) Bis(dimethylamino)-borchlorid mit 20mmol (4 g) Natrium -π- cyclopentadienyl -

dicarbonyl - ferrat in etwa 200 ml THF so um, daß man das Aminoborchlorid unter Rühren auf einmal zum Eisensalz dazugibt. Die zunächst tief rotbraune Lösung färbt sich unter Ausscheidung von NaCl tief braun. Nach weiteren 30 Min. wurde vom entstandenen NaCl abgefrittet und die Lösung im Vakuum eingeengt. Das zurückbleibende Produkt blieb stets feucht. Durch Digerieren mit etwas Aether und anschließende Zugabe von ca 50 ml Petroläther wurde eine Substanz erhalten, die sich nach Schmelzpunkt, Analyse und IR - Spektrum als $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ herausstellte. Nach dreimaliger Wiederholung obiger Prozedur konnten 0,8 g Produkt erhalten werden, das etwa 60% des erwarteten Bor - Eisen - Komplexes enthielt.

$C_{11}H_{12}BFeN_2O_2$ (275,95)

Ber. B 3,92% Fe 20,24% N 10,02%

Gef. B 2,4 % Fe 27,6 % N 6,2 %

b) Zu 10 mmol einer ätherischen Lösung von $Cl_2B\text{-}Fe\text{-}\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2$ tropft man bei -78°C 40 mmol Dimethylamin in 50 ml Aether gelöst, unter Rühren zu. Nach der Zugabe ließ man auf Raumtemperatur auftauen. Entstandenes Dimethylammoniumchlorid wurde abgefrittet, das Filtrat weitgehend eingeengt, und mit ca 50 ml Petroläther versetzt. Nach dem Abfritten des Niederschlags wurde mit Petroläther gewaschen und im OeV getrocknet. Ausbeute: 0,8 g (29%) vom Fp. 107 - 111°C.

$C_{11}H_{12}BFeN_2O_2$ (275,95)

Ber. B 3,92% Fe 20,24% N 10,02%
Gef. B 2,98% Fe 24,2 % N 7,8 %

Dichlorbor - eisen - π - cyclopentadienyl - dicarbonyl

20 mmol (4 g) Na-π-$C_5H_5Fe(CO)_2$ wurden in etwa 100 ml Aether mit 20 mmol BCl_3 in ätherischer Lösung versetzt und drei Stdn bei Raumtemperatur gerührt. Die zunächst schwach rotbraune Farbe der Lösung schlug in kräftig braun bis rotbraun um. Danach wurde von dem entstandenen NaCl abgefrittet, aus dem Filtrat der Aether weitgehend abgezogen und die konzentrierte Lösung mit 20 - 30 ml Petroläther versetzt. Es fiel ein hellbraunes Pulver vom Fp. 250°C an, das abgefrittet, in Petroläther gewaschen und im OeV getrocknet wurde.

$C_7H_5BCl_2FeO_2$ (258,70)
Ber. B 4,18% Cl 27,39% Fe 21,58%
Gef. B 3,96% Cl 28,1 % Fe 19,0 %

Dichlorbor - eisen - π - cyclopentadienyl - dicarbonyl
Triäthylamin

Eine ätherische Lösung von 10 mmol Cl_2B-Fe-π-$C_5H_5(CO)_2$ in ca 200 ml Aether, die wie vorstehend bereitet wurde, versetzt man mit 10 mmol (1,01 g = 1,39 ml) Triäthylamin. Innerhalb weniger Minuten fiel ein ockerfarbenes Produkt aus, das abgefrittet, mit Aether gewaschen und im OeV ge-

trocknet wurde. Die Ausbeute an Addukt betrug 0,25 g (7%), der Fp. lag bei 103 - 105°C unter Zersetzung.

$C_{13}H_{20}BCl_2FeNO_2$ (359,89)

Ber. B 3,06% Cl 19,71% Fe 15,52% N 3,89%

Gef. B 2,9 % Cl 19,1 % Fe 15,4 % N 2,6 %

Umsetzung von Natrium -π- cyclopentadienyl - dicarbonyl - ferrat mit Bortribromid in THF

10 mmol des $Na\text{-}\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2$ in ca 100 ml THF kamen mit 10 mmol (2,5 g = 0,946 ml) BBr_3 in ca 10 ml Benzol gelöst bei Raumtemperatur zur Reaktion. Die tief rotbraune Farbe der Lösung änderte sich dabei praktisch nicht. Nach einer Stunde wurde von NaBr abgefrittet und das THF des Filtrats im OeV abkondensiert. Der hochviskose Rückstand wurde mehrmals mit jeweils ca 10 - 20 ml Pentan behandelt, konnte aber nicht zum Erstarren gebracht werden. Dies gelang auch nach mehrstündigem Abpumpen alles Flüchtigen im Hochvakuum nicht. Beim Erwärmen diese Rückstands im Hochvakuum auf etwa 70°C kondensierte eine schwach gelbe Flüssigkeit in die Kühlfalle, die Substanz selbst wurde jedoch dabei flüssig. Um eine höhere Ausbeute an der gelben Flüssigkeit zu erzielen wurde der verbliebene Rückstand bis auf ca 150°C erhitzt. Neben weiterem flüssigem Produkt, das in der Kühlfalle aufgefangen wurde, sublimierte in das Rohr zwischen Kühlfalle und Zersetzungskolben Ferrocen, das durch Analyse, Schmelzpunkt und IR - Spektrum identifiziert wurde. Die

hellgelbe, viskose Flüssigkeit färbte sich bei Raumtemperatur selbst unter Stickstoff sehr rasch dunkel.

Analyse der Flüssigkeit:

B 1,07% Br 7,8% Fe 5,43%

Dies entspricht genau einem Verhältnis von Fe:B:Br = 1:1:1

Für die Verbindung $Br(CH_2)_4OBFe(CO)_4$ errechneten sich folgende Prozentgehalte:

$C_8H_8BBrFeO_5$ (330,74)

B 3,28% Br 24,16% Fe 16,89%

Diese Werte liegen zwar entschieden höher als die gefundenen, aufgrund des IR-Spektrums und des ^{11}B - Kernresonanzspektrums glaube ich jedoch trotzdem, daß es sich um diese Verbindung handelt, sie jedoch mit unbekanntem organischem Produkt verunreinigt ist.

Di - (eisen -π- cyclopentadienyl - dicarbonyl) - bor-tribromid

Zu 5 mmol (1,77 g) $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$, in 45 ml Benzol fügt man unter Rühren aus einer Pipette 5 mmol (0,473 ml) Bortribromid rasch zu. Es fiel sofort ein rotbrauner Niederschlag aus. Nach dreistündigem Rühren wurde dieser abgefrittet (G3) und mit Benzol gewaschen. Nach dem Trocknen im OeV resultierten 1,8 g (60%) rotbraunes $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2 \cdot BBr_3$ vom Fp. 60°C (Zers.). Die Verbindung raucht heftig an feuchter Luft.

$C_{14}H_{10}BBr_3Fe_2O_4$ (604,51)

Ber. B 1,78% Br 39,65% Fe 19,28%

Gef. B 1,58% Br 39,7% Fe 18,6 %

Die gleiche Umsetzung in Aether ergibt unverändertes $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$.

Umsetzung von $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ mit Bortichlorid

a)

5 mmol (1,77 g) $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ brachte man in 45 ml Benzol in Lösung und tropfte eine gesättigte benzolische Lösung von 5 mmol (0,586 g) BCl_3 unter Rühren bei 0°C zu. Im Verlauf von etwa 20 Min. färbte sich die zunächst tiefbraunrote Lösung nahezu rot, gleichzeitig bildete sich ein roter bis braunroter Niederschlag, der in Benzol von Raumtemperatur recht gut löslich ist. Nach insgesamt zweistündigem Rühren bei 0°C wurde der Niederschlag abge-

frittet, mit Pentan gewaschen und im OeV getrocknet. Ausbeute: 1,2 g (55%) $Cl_2B[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ vom Fp. 91 - 92°C. Das Molekulargewicht wurde in Benzol zu 436 bestimmt.

$C_{14}H_{10}BCl_2Fe_2O_4$ (435,67)

Ber. B 2,49% Cl 16,26% Fe 25,65%

Gef. B 2,21% Cl 15,8% Fe 25,3 %

CO - Frequenzen: 2040vs, 2005vs, 1960vs, 1931vs,1810vs, 1780vs

b) Führt man die gleiche Umsetzung in der Siedehitze durch, so erhält man nach einstündigem Rühren, wenn man von 6,07 mmol (2,15 g) $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ und der entsprechenden Menge BCl_3 (0,71 g) in insgesamt etwa 70 ml Benzol ausgeht, einen hellbeigen Niederschlag. Dieser wurde nach dem Waschen mit Benzol im OeV getrocknet. Die Ausbeute betrug 1 g (35%), Fp. 125°C unter Zers. .

$[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2BCl_4$ = $C_{14}H_{10}BCl_4Fe_2O_4$ (506,59)

Ber. B 2,14% Cl 28,02% Fe 22,05%

Gef. B 2,09% Cl 29,7 % Fe 24,5 %

Die Substanz ist in gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Sie verfärbt sich am Licht ockerfarben.

Umsetzung von $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ mit Phenylbordibromid

5 mmol (1,77 g) $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ wurden in 50 ml Benzol gelöst und mit 5 mmol (0,71 ml = 1,24 g) Phenylbordibromid versetzt. Aus der zunächst tief rotbraunen Lösung entstand eine gelblich - braune Reaktionsmischung. Etwa nach vier Stunden wurde vom ockerfarbenen Niederschlag

abgefrittet, der mit Benzol gewaschen und im OeV getrocknet wurde. Ausbeute: 0,1 g. Die Analyse ergab 32,1% Fe und 45,2% Br. Danach enthielt das borfreie Produkt Fe und Br im Molverhältnis 1 : 1. Dem Gehalt nach könnte es sich um eine Verbindung $[Fe_2(CO)_3Br_2]_4$ handeln. Die Substanz zeigt im IR - Spektrum folgende CO - Banden: 2112vs, 2071vs, 2058vs und 2028m.

Das Filtrat wurde weitgehend eingeengt und mit ca 50 ml Pentan versetzt. Dabei fiel ein rotbraunes Produkt aus, das abgefrittet, mit Pentan gewaschen und kurz im OeV getrocknet wurde. Erhalten wurden 0,9 g $(\pi\text{-}C_5H_5FeCO)_4 \cdot C_6H_5BBr_2$ (45%) vom Fp. 96 - 100°C.
Das IR - Spektrum zeigt folgende Banden für die CO - Liganden:
in Nujol 2045s, 1998vs, 1910vs, 1804w, 1774vs (cm^{-1})
Benzol 2055s, 2005vs, 1970vs, 1828vs, 1790vs (cm^{-1})
$(\pi\text{-}C_5H_5FeCO)_4 \cdot C_6H_5BBr_2 = C_{30}H_{25}BBr_2Fe_4O_4$ (843,60)
Ber. B 1,29% Br 18,95% Fe 26,45%
Gef. B 1,26% Br 20,2 % Fe 29,2 %
Dieses Analysenergebnis entspricht amnem Verhältnis von Fe : Br : B = 4,2 : 2 : 1.

Tetra-(eisen -π- cyclopentadienyl - carbonyl) - tetrabromoborat

Etwa 0,5 g (0,8 mmol) verunreinigtes $(\pi\text{-}C_5H_5FeCO)_4$

wurden mit einem Ueberschuß an BBr_3 (6 mmol = 1,5 g = 0,58 ml) in 100 ml Benzol versetzt. Das Reaktionsgemisch ließ man mehrere Tage bei Raumtemperatur stehen. Die zunächst grüne Lösung verfärbte sich rasch nach schmutzig grün, es fiel ein dunkel gefärbtes Produkt aus. Dieses wurde abgefrittet, mit Benzol gewaschen und im OeV getrocknet. Ausbeute: 0,3 g. Das olivgrüne $(\pi\text{-}C_5H_5FeCO)_4BBr_4$ schmolz bis 300°C nicht.

$(\pi\text{-}C_5H_5FeCO)_4BBr_4$ = $C_{24}H_{20}BBr_4Fe_4O_4$ (926,33)

Ber. B 1,17% Br 34,52% Fe 24,14%

Gef. B 1,10% Br 35,1 % Fe 24,2 %

Im Filtrat befand sich noch etwas Ferrocen.

IV.

Boren - Komplexe des Eisen - nitrosyl - tricarbonyls

Einleitung.

Da es gelang, Verbindungen des Typs $X_2B\text{-}Fe\text{-}\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2$ darzustellen, so sollte es prinzipiell auch möglich sein, Verbindungen vom Typ $X_2B\text{-}FeNO(CO)_3$ zu gewinnen. In beiden Verbindungen unterscheiden sich die Eisenatome durch ihre formale Oxidationsstufe, jedoch erreichen die Eisenatome in beiden Verbindungstypen die Kryptonkonfiguration. Die Ionen $\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2^-$ und $FeNO(CO)_3^-$ kann man als Pseudohalogenide auffassen, die den Ionen zugrundeliegenden Neutralverbindungen als Pseudohalogene. Natrium - eisen - nitrosyl - tricarbonyl wurde von W. Hieber beschrieben[30,31].

Das Stickstoffmonoxid - Kation ist dem Kohlenmonoxid - Molekül bindungsmäßig sehr ähnlich. Seine Eigenschaft als Komplexligand von Uebergangsmetallen ähneln daher denen des Kohlenmonoxids. Da das NO - Molekül ein Elektron mehr besitzt als das CO - Molekül, muß es, um als CO - analoger Ligand zu funktionieren, ein Elektron an das Metall abgeben. Durch die Abgabe eines Elektrons wird die Bindung zwischen dem Stickstoff - und dem Sauerstoffatom fester, dementsprechend erhöht sich die Lage der NO - Valenzschwingung von 1878 cm^{-1} im freien NO auf 2200 - 2300 cm^{-1} in Nitrosylsalzen.

30) W.Hieber, Ber.96, 1659-66 (1963).

31) W.Hieber und K.Beutner, Z.f.Naturforschg.15b, 323 (1960).

Interessant ist, daß die Metall - Stickstoffmonoxid - Bindung gegenüber der Metall - Kohlenmonoxid - Bindung in Carbonyl - nitrosyl - Verbindungen stärker ist, was chemisch dadurch bewiesen wird, daß Phosphin, Amin oder Isocyanid in Nitrosylmetallcarbonylen stets das CO substituieren. Die chemischen Befunde werden durch IR - Daten sowie die Molekülstrukturen bestätigt. Bezogen auf die NO^+ - Frequenz sinken die NO - Valenzfrequenzen in typisch neutralen Molekülen um 300 - 500 cm^{-1} ab, während die Valenzfrequenzen endständiger CO - Gruppen unter vergleichbaren Bedingungen nur um 100 - 300 cm^{-1} erniedrigt werden. Ferner betragen die Fe - CO - Bindungsabstände alle zwischen 1,70 und 1,90 Å , während die Fe - NO - Abstände in mehreren Verbindungen bei 1,57 bis 1,67 Å liegen. Der gesamte Erscheinungsbereich der NO - Frequenzen um 1580 - 1900 cm^{-1} schließt den Wert des freien NO mit ein, was darauf hindeutet, daß im Durchschnitt etwa ein Elektron pro NO - Gruppe über Rückbindung wieder auf das NO übertragen wird[32];

32) Cotton-Wilkinson, Anorganische Chemie, 697 (1967).

Darstellung und chemische Eigenschaften

Der Eisen - nitrosyl - tricarbonyl - Rest sollte in der Lage sein, eine Bindung mit dem X_2B- Rest einzugehen, da auch er wie der Eisen -π- cyclopentadienyl - dicarbonyl - Rest über genügend freie, besetzte d - Bahnfunktionen verfügt, die zu einer Rückbindung mit dem leeren p_z - Orbital des Boratoms fähig sind. Es wurde daher der Versuch unternommen, Bor - Eisen - Verbindungen dieses Typs herzustellen. Setzt man äquimolekulare Mengen von Natrium - nitrosyl - tricarbonyl - ferrat und Diphenylborchlorid gemäß Gleichung (12) um,

$$(C_6H_5)_2BCl + NaFeNO(CO)_3 \rightarrow (C_6H_5)_2B\text{-}FeNO(CO)_3 + NaCl \quad (12)$$

so erhält man hellbraunes $(C_6H_5)_2B\text{-}FeNO(CO)_3$ vom Fp. 130 - 135°C.

Die Ausbeute überschritt allerdings 20% nicht.

Völlig analog entstand nach (13) auch hellbraunes Dichlor-

$$BCl_3 + NaFeNO(CO)_3 \rightarrow Cl_2B\text{-}FeNO(CO)_3 + NaCl \quad (13)$$

boren - eisen - nitrosyl - tricarbonyl. Von dieser Verbindung gibt es entweder zwei Isomere oder Oligomere, denn in einigen Fällen konnten auch rotbraune Kristalle gleicher Zusammensetzung isoliert werden. Diese Kristalle schmolzen bei 78 - 80°C, während die hellbraune Verbindung bis 270°C nicht geschmolzen war, sich dabei aber zersetzte. Diese Beobachtungen legen nahe, daß es sich bei der niedrig schmelzenden Verbindung um ein monomeres, bei der

hochschmelzenden um ein Oligomeres handelt.
Im Gegensatz zum π-$C_5H_5Fe(CO)_2$ - System läßt sich aus $NaFeNO(CO)_3$ und Bis(dimethylamino) - borchlorid auch das Bis(dimethylamino) - boren - eisen - nitrosyl - tricarbonyl in 25,iger Ausbeute bei der Umsetzung (14)

$$\left[(CH_3)_2N\right]_2BCl + NaFeNO(CO)_3 \rightarrow \left[(CH_3)N\right]_2B\text{-}FeNO(CO)_3 + NaCl \quad (14)$$

gewinnen. Die braune Verbindung schmilzt bei 109 - 112°C. Den drei hier beschriebenen Verbindungen ist große Luft - und Feuchtigkeitsempfindlichkeit zu eigen, dies gilt in besonderem Maße für die Chlor- Verbindung. $(C_6H_5)_2B\text{-}FeNO(CO)_3$ und $\left[(CH_3)_2N\right]_2B\text{-}FeNO(CO)_3$ lösen sich monomer in Benzol. Alle Verbindungen reduzieren Silberionen zu metallischem Silber, eine typische Eigenschaft aller Boren - Metall - K Komplexe. Pyridin wird von der hochschmelzenden Form von $Cl_2B\text{-}FeNO(CO)_3$ nicht angelagert, was sich mit einer guten elektronischen Abschirmung des Cl_2B - Restes durch die $FeNO(CO)_3$ - Gruppe interpretieren läßt.

Physikalische Eigenschaften

Als die besten Methoden für eine Aussage über die Bindung zwischen dem Eisen - und dem Boratom erweisen sich die IR - sowie die ^{11}B - Kernresonanz. Allerdings konnte nur vom Diphenyl- bor - eisen - nitrosyl - tricarbonyl das ^{11}B - Kernresonanzsignal gemessen werden. Die Ver-

bindung zeigt eine chemische Verschiebung von -45,5 ppm gegen $BF_3 \cdot OEt_2$. Sie liegt um etwa 8 ppm bei niedrigerem Feld als das Signal von $(C_6H_5)_2B\text{-}Fe\text{-}\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2$. IR - spektroskopisch sind insbesondere die CO - und NO - Valenzschwingungen für die Deutung der Strukturen der Verbindungen von Bedeutung. Das Natrium - eisen - nitrosyl - tricarbonyl selbst hat in THF - Lösung CO - Absorptionen bei 1992, 1979 und 1889 cm^{-1} und NO - Absorptionen bei 1651 und 1615 cm^{-1}. Demnach liegt in THF nicht das freie $FeNO(CO)_3$ - Anion mit C_{3v} - Symmetrie vor, sondern es liegen vermutlich solvatisierte Anionaggregate vor. In Diglym hingegen liegen die CO - Valenzschwingungen bei 1983 und 1878 cm^{-1}, die NO - Valenzschwingungen bei 1652 cm^{-1} [33], die bezüglich Lage und Zahl dem freien $FeNO(CO)_3^-$ - Ion entsprechen. CO - und NO - Frequenzen sind in nachfolgender Tabelle zusammengefaßt.

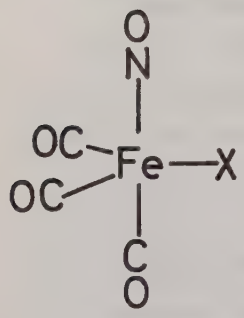
Lage der CO - und NO -Banden in Boren - eisen - nitrosyl - tricarbonylen (in cm^{-1})

Verbindung		
$NaFeNO(CO)_3$	1992, 1979, 1889, 1651, 1615	in THF
$(C_6H_5)_2B\text{-}FeNO(CO)_3$	2060m, 2003vs, 1730m, 1640m	Nujol
$Cl_2B\text{-}FeNO(CO)_3$	2090w, 2050s, 2040vs, 2000vs, 1810m, 1770m	Nj
$(Me_2N)_2B\text{-}FeNO(CO)_3$	2030w, 1985vs, 1885vs, 1745m, 1700m	Nj

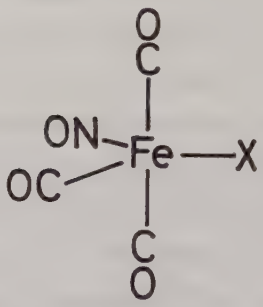
Von monomeren Verbindungen des Typs $X\text{-}FeNO(CO)_3$ sind vier Isomere denkbar, wenn man eine pentagonal - bipyramidale

33) W.Beck und R.E.Nitzschmann, Z.f.Naturforschg. 17b, 577 (1962).

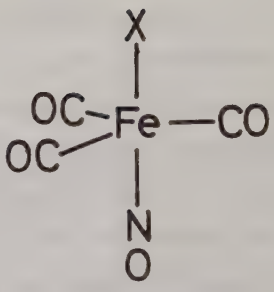
Anordnung der Liganden zugrundelegt::



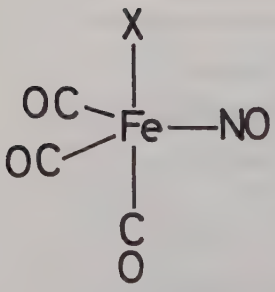
3 CO 1 NO



2 CO 1NO



1 CO 1NO



3 CO 1 NO

Die Zahl der zu erwartenden Valenzschwingungen ist jeweils unter jedem Isomeren angegeben. In allen Fällen sollte nur eine einzige NO - Valenzschwingung, während bei allen drei Borenkomplexen zwei mittlerer Intensität beobachtet werden. Da die Spektren von Festsubstanzen in Nujol aufgenommen wurden, könnte dies bedeuten, daß Assoziation über B - O - Bindungen vorliegt oder daß stets zwei Isomere vorliegen. Daher ist die Zahl der CO - Banden

kein Indiz für die Konfiguration, denn danach sollte $(C_6H_5)_2B$-$FeNO(CO)_3$ die Struktur b), $(Me_2N)_2B$-$FeNO(CO)_3$ Struktur a) oder d) zukommen. Aus den CO - Banden von Cl_2B-$FeNO(CO)_3$ kann man auf ein Gemisch von c) mit b) schließen, da die Schwingungen der Rasse A_1 in c) im IR zwar verboten sind, aber meist als sehr schwache Banden auftreten. Aus dem Gang der CO - und NO - Valenzschwingungen folgt ein in der Reihe Cl_2B > $(C_6H_5)_2B$ > $(Me_2N)_2B$ verstärkter Elektronenabzug aus dem System in Richtung der X_2B - Gruppen. Dies ist in guter Uebereinstimmung mit den bei den Borenkomplexen X_2B-Fe-π-$C_5H_5(CO)_2$ ausgeführten Ueberlegungen.

Beschreibung der Versuche

Diphenylboren - eisen - nitrosyl - tricarbonyl

In einen gut getrockneten 250 ml - Stickstofkolben wurden 2,54 g (13,7 mmol) $NaFeNO(CO)_3$ eingewogen, und ca 150 ml absoluten Aethers zugefügt. Ein Teil des Salzes ging mit gelber Farbe in Lösung. Zu der Suspension wurden unter Rühren 2,38 ml (2,74 g = 13,7 mmol) Diphenylborchlorid rasch zugetropft. Die Farbe schlug augenblicklich in ein schmutziges Graugrün um. Nach drei Stunden wurde vom quantitativ entstandenen NaCl abgefrittet und von der Lösung der Aether weitgehend abgezogen. Die eingeengte Lösung wurde mit 50 ml absolutem Petroläther versetzt.

Es schied sich ein dunkelbraunes zähes Produkt ab, während sich am oberen Rand etwas weißes, kristallines Produkt ablagerte. Nun wurde erneut alles Lösungsmittel abgezogen und im OeV getrocknet. Beim Trocknen ging eine geringe Menge einer orange-roten Substanz in die Falle über. Der Rückstand war hellbraun. Nach zweimaligem Um - fällen aus Aether /Petroläther resultierte hellbraunes Diphenylboren - eisen - nitrosyl - tricarbonyl vom Fp. 130 - 135°C in 20%iger Ausbeute. Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch zu 350 bestimmt.

$C_{15}H_{10}BFeNO_4$ (334,94)

Ber. B 3,24% Fe 16,67%

Gef. B 3,3 % Fe 16,5 %

Dichlorboren - eisen - nitrosyl - tricarbonyl

2,04 g (10,6 mmol) $NaFeNO(CO)_3$ suspendierte man in einem gut getrockneten 250 ml Stickstoffkolben in 150 ml absoluten Aethers. Zur gelben Suspension fügte man unter Rühren auf einmal 31,8 ml (10,6 mmol) einer ätherischen BCl_3 - Lösung. Die Farbe schlug sofort nach dunkelbraun um. Nach drei Stunden Rühren wurde vom entstandenen NaCl abgefrittet. Aus dem Filtrat wurde der Aether weitgehend abgezogen und zur eingeengten Lösung 60 ml Petroläther gegeben. Der dabei gebildete Niederschlag wurde abgefrittet und mehrmals mit Aether und Petroläther gewaschen. Anschließend trocknete man das hellbraune bis beige Dichlorboren - eisen -

nitrosyl - tricarbonyl im OeV. Die Ausbeute betrug 1,36 g (51%), der Fp. lag höher als 270°C.

$C_3BCl_2FeNO_4$ (251,62)

Ber. B 4,30% Cl 28,20% Fe 22,19%

Gef. B 4,43% Cl 29,0 % Fe 22,3 %

Bei einer der Umsetzungen, die alle in der gleichen Art und Weise durchgeführt wurden, erhielt ich ein Produkt derselben Zusammensetzung, aber mit einem Fp. von 76 - 80°C und von rotbrauner Farbe.

Bis(dimethylamino)boren-eisen - nitrosyl - tricarbonyl

In einen gut getrockneten 250 ml Stickstoffkolben wurden zu 150 ml absolutem Aether 2,20 g (11,4 mmol) $NaFeNO(CO)_3$ eingewogen. Dazu tropften unter Rühren rasch 1,64 ml (1,52 g = 11,4 mmol) $(Me_2N)_2BCl$. Bei der Zugabe des Bis-(dimethylamino)borchlorids veränderte sich die Farbe sofort von gelb nach dunkelbraun, mit einem Stich ins Grüne. Nach drei Stunden wurde das entstandene NaCl abgefrittet, die Menge des entstandenen NaCl wurde argentometrisch bestimmt. Wie auch bei allen anderen Versuchen wurde die theoretische Menge Chlorid gefunden.

Von der ätherischen Lösung wurde der Aether abgezogen und der Rückstand im OeV getrocknet. Anschließend wurde mit Petroläther gewaschen und erneut getrocknet. Ausbeute: 0,76 g (25%). Da die Substanz zuviel Eisen und zu wenig Bor enthielt, wurde noch zweimal aus Aether/Petroläther

umgefällt.Ausbeute: 178 mg (7,8%)

$C_7H_{12}BFeN_3O_3$ (268,87)

Ber. B 4,03% Fe 20,78% N 15,61%

Gef. B 3,28% Fe 21,6 % N (1,9%)

Da der Aufschluß mit H_2O_2/H_2SO_4 ausgeführt wurde, wurde der größte Teil des Amino - Stickstoffs zu elementarem Stickstoff oxidiert, so daß der niedrige Stickstoffwert erklärt werden kann.

V.

Oxidative Addition von Borverbindungen an Bis(tetramethyldiphosphino - äthan)- eisen - (0)

Einleitung

Unter oxidativer Addition versteht man die Aufnahme eines Moleküls A - B unter Spaltung der Bindung A - B an ein komplex gebundenes Metallatom, das dabei in eine um zwei höhere Oxidationsstufe übergeht[34a,b,c]. Bei Komplexen mit der Koordinationszahl vier kann man zwei Arten unterscheiden:

a) Addition des Moleküls A - B unter Ausbildung der Koordinationszahl 6,

b) Addition des Moleküls A - B unter Abspaltung zweier Liganden L. Bei dieser Art der Reaktion bleibt die Koordinationszahl vier erhalten.

In beiden Fällen können dabei cis - und trans - Isomere auftreten, jedoch ist das cis - Isomere charakteristisch für die oxidative Addition.

Bei den Komplexen des Typs Bis(diphosphin) - eisen, wie Bis(tetramethyldiphosphinoäthan) - eisen = $Fe(diph)_2$, liegen im Gegensatz zum $Fe(CO)_5$ koordinativ ungesättigte d^8 - Komplexe vor. Die Reaktivität von d^8 - Komplexen ist abhängig von der Bildungstendenz stabiler d^6 - Komplexe. Sie wächst innerhalb der achten Nebengruppe von oben nach unten und von rechts nach links:

$Os(0) > Ru(0) \sim Ir(I) > Fe(0) \sim Rh(I) > Pt(II) > Pd(II) \gg Ni$

Die Tendenz von d^8 - Komplexen, die Koordinationszahl fünf zu erreichen, wächst in der achten Gruppe von unten nach oben und von rechts nach links. Demnach ist sie beim Eisen am größten. Daraus erklärt sich auch die leich-

34) L.Vaska und L.W.Dilurio JACS,83,2784(1961)

34a) I.R.Colman und W.R.Roper,JACS67,4008(1965)

34b) R.S.Nyholm und K.Vrieze,J.Chem.Soc.1965,5337

te Bildung von $Fe(CO)_5$.

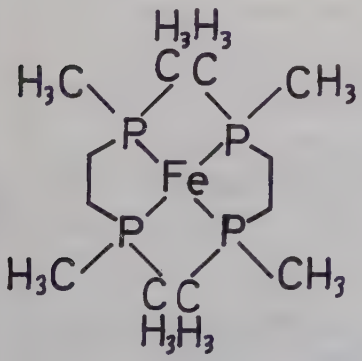
Ueber die Methode der oxidativen Addition sollte man daher, wenn man von geeigneten Liganden ausgeht, Bor - Metall - Komplexe darstellen können. Als Komplexe sollten sich dabei prinzipiell all diejenigen Verbindungen eignen, die

1.) ein Zentralatom in niedriger Oxidationsstufe vorliegen haben, und

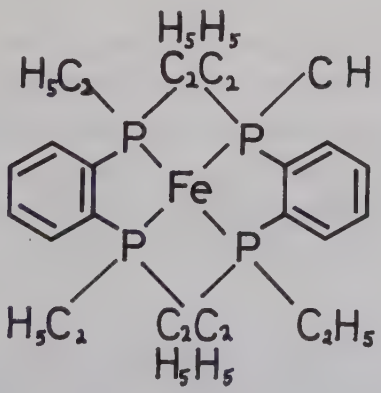
2.) möglichst noch Ligandenlücken aufweisen.

Für das Eisenatom trifft dies in den d^8 - Komplexen nach dem Gesagten zu.

Vom Eisen kennt man jedoch nur zwei Verbindungen, in denen das Zentralatom diese Voraussetzungen erfüllt. Diese beiden Komplexe sind Di - (bisdimethylphosphino) - äthan - eisen - (0) [A] und das Di - (o -bisdimethylphosphino) - benzol - eisen - (0)[B].



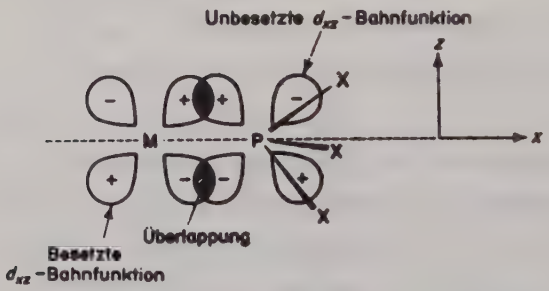
A



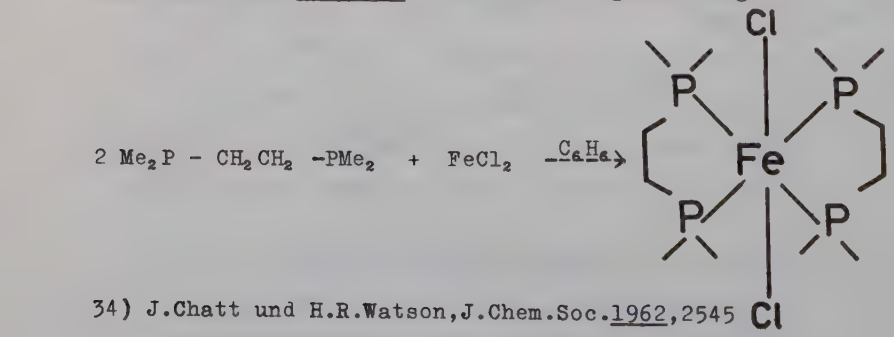
B

34c) I.R.Colman und W.R.Roper, JACS 88, 3504 (1966)

Es handelt sich bei diesen Kompllexen um Verbindungen, in denen das Eisenatom planar quadratisch von vier dreiwertigen Phosphoratomen umgeben ist. Naturgemäß sind diese Donormoleküle recht starke Lewis - Basen. Sie weisen jedoch auch leere d_{π} - Bahnfunktionen auf, womit prinzipiell eine Elektronenaufnahme in diese Bahnfunktionen über eine Rückbindung möglich ist. Recht anschaulich läßt sich dies durch folgende Darstellung zeigen.

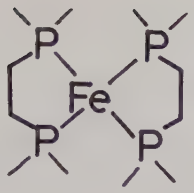


Als Stabilisierungsfaktor für Eisen - d^8 - Phosphinkomplexe erweist sich der Chelateffekt. Für diese Annahme spricht, daß man von einfachen Phosphinen PR_3 keine Eisenkomplexe der Koordinationszahl vier kennt.
Zu Bis(tetramethyldiphosphinoäthan) - eisen - (0) gelangt man nach J. Chatt et al. auf folgendem Weg[34]:



34) J.Chatt und H.R.Watson, J.Chem.Soc. 1962, 2545

$Na_2C_{10}H_8$
$-2NaCl$
$-C_{10}H_8$



Den Eisen -(0) - Komplex erhält man so in 66%iger Ausbeute. Er kristallisiert in goldgelben Nadeln. In Gegenwart von Spuren Sauerstoff verfärben sich die Nadeln sofort rotbraun. Auch unter Lichteinwirkung tritt Verfärbung auf. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich ein Gleichgewicht

$$Fe(diph)_2 \rightleftharpoons Fe(diph) + diph \rightleftharpoons Fe + 2\ diph$$

einstellt.
Der hier kurz skizzierte Weg zum Diphosphin - Eisen (0) - Komplex ist experimentell außerordentlich schwierig. Daher wurden nur drei Reaktionen der oxidativen Addition untersucht.

Oxidative Addition von Borbromiden

Setzt man äquimolekulare Mengen Bis(tetramethyldiphosphinoäthan) - eisen - (0) und Diphenylborbromid in Benzol gemäß (14) bei Raumtemperatur um,

$$Fe(diph)_2 + (C_6H_5)_2BBr \rightarrow (C_6H_5)_2B\text{-}Fe(diph)_2Br \qquad (14)$$

so erhält man momentan einen hellbraunen Niederschlag von Diphenylboro - bis(tetramethyldiphosphinoäthan) - eisen -

bromid.Die Verbindung schmilzt bei 205 -206°C unter Zersetzung. Die Ausbeute betrug 68%. Bei der Darstellung dieser Verbindung ist auf strengsten Sauerstoffausschluß zu achten, da man sonst nur rote wechselnder Zusammensetzung[1] erhält, die sich als Oxidationsprodukte der Verbindung erweisen. Die Verbindung selbst ist nur kurze Zeit haltbar, sie verfärbt sich selbst unter Stickstoff innerhalb weniger Stunden nach rötlich braun. Mit einem geringen Ueberschuß an Diphenylborbromid erhält man ein grünes Produkt sowie braune Oele.

Ebenso rasch wie Diphenylborbromid wird Bortribromid von der Fe(0) - Verbindung aufgenommen (15).

$$Fe\left[(CH_3)_2PCH_2CH_2P(CH_3)_2\right]_2 + BBr_3 \rightarrow Br_2B\text{–}Fe\left[(CH_3)_2PCH_2CH_2P(CH_3)_2\right]_2Br \qquad (15)$$

Unbedingt erforderlich ist das Arbeiten mit einem geringen Unterschuß an Bortribromid. Man erhält so in 93%iger Ausbeute Dibromboro - bis(tetramethyldiphosphinoäthan) - eisen - bromid. Der Schmelzpunkt liegt bei 109 - 115°C unter Zersetzung. Die Verbindung ist außerordentlich hydrolyse- und luftempfinlich. Auch auf einen Ueberschuß von BBr_3 reagiert sie überaus empfindlich durch Grünfärbung. Beim Stehenlassen unter Stickstoff färbt sie sich oberflächlich innerhalb von 12 - 24 Stunden grün.

Ganz analog addiert sich auch das relativ schwach Lewis - saure Bis(dimethylamino)borbromid an Bis(tetramethyldiphosphinoäthan) - eisen - (0) :(16)

1) Produkte

$$Fe\left[(CH_3)_2PCH_2CH_2P(CH_3)_2\right]_2 + \left[(CH_3)_2N\right]_2BBr \rightarrow \left[(CH_3)_2N\right]_2B\text{-}Fe\left[(CH_3)_2PCH_2CH_2P(CH_3)_2\right]_2Br \quad (16)$$

In seinen Eigenschaften schließt es sich den übrigen Verbindungen dieses Typs an. Die Schwerlöslichkeit all dieser Verbindungen in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder Toluol legt nahe, daß cis - Konfiguration vorliegt, die ein hohes Dipolmoment bedingt.

Zusammenfassend kann man sagen: Der Komplex $Fe\left[(CH_3)_2PCH_2CH_2P(CH_3)_2\right]_2$ ist für die oxidative Addition von Borhalogeniden geeignet. Da aber sowohl die Ausgangs- als auch die Endprodukte äußerst instabil sind, lassen sich die Komplexe nur schwer handhaben. Darüber hinaus ist der Eisen(0) - diphosphin - Komplex thermisch sehr empfindlich, sodaß in den meisten Fällen Nebenreaktionen des Borhalogenids zwischen freiem Diphosphin und dem elementaren, fein verteilten Eisen eintreten. Handelsüblicher, nachgereinigter Stickstoff (O_2:1 - 5 ppm) enthielt immer noch zu große Mengen Sauerstoff, sodaß nur rote Oxidationsprodukte isoliert wurden.

Auch die Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindungen ist beachtlich. So erhält man bei Umsetzungen, die in nicht mit freier Flamme ausgeheizten Gefäßen durchgeführt wurden, Produkte mit Fe - H - Bindungen, wie sich am Auftreten der Fe - H - Valenzschwingung im IR - Spektrum leicht feststellen ließ. Ebenso führte die Umsetzung des $Fe(diph)_2$ mit Tributylbor in allen Fällen zum Auftreten einer Fe - H - Bindung. Bei diesen Umsetzungen wurde jedoch

außer einem nahezu konstanten Bor - Eisen - Verhältnis von 1 : 4 im Reaktionsprodukt kein befriedigendes Ergebnis erreicht.

Beschreibung der Versuche

Eingangs wird hier kurz erläutert, weshalb die nachfolgend im Detail geschilderten Reaktionsfolgen gewählt wurden. Zur Darstellung von Diphosphinen kennt man eine ganze Reihe verschiedener Verfahren[35]. Die meisten dieser Darstellungsverfahren sind präparativ jedoch zum Teil relativ aufwendig oder verlaufen unbefriedigend[36,37,38,39]. Zur Darstellung der beiden Diphosphine wurde aus Gründen der Zweckmäßigkeit ein modifiziertes Verfahren ausgearbeitet, welches es gestattete, die Diphosphine in kurzer Zeit aus gut zugänglichen Zwischenstufen darzustellen. Ausgangsmaterial ist Tetramethyl - diphosphin - disulfid, das in großer Menge leicht darstellbar ist und auch ohne weitere Vorsichtsmaßnahmen unbegrenzt haltbar[40,41,42].

35) L.Maier, Progress in Inorg.Chem.5,27(1963)
36) A.B.Burg, J.A.C.S.83,2226(1961)
37) A.B.Burg und L.R.Grant, US, 3 118 951
38) J.Chatt und Hayter,J.Chem.Soc.1961,898
39) G.W.Parshall,J.Inorg.Nucl.Chem.14,291(1960)
40) P.J.Christen,L.M.van der Linde und F.N.Hooge,Rec.trav. chim.78,162(1959)
41) H.Niebergall Angew.Chem.72,210(1960)
42) H.Niebergall und B.Langenfeld,Chem.Ber.95,64(1962)

Zudem hat es den Vorteil, in reiner Form praktisch geruchlos zu sein, was ein nicht zu unterschätzender Vorteil ist. Die Darstellung des Disulfids gelingt in einer anomalen Grignard - Reaktion gemäß:

$$2\ SPCl_3 + 6\ CH_3MgBr \rightarrow (CH_3)_2\underset{S}{P}-\underset{S}{P}(CH_3)_2 + 6\ MgBrCl +$$

$$+\ C_2H_6$$

Dieses Disulfid läßt sich mit einer Reihe von Metallen, sowie mit Tributylphosphin entschwefeln. Von Zn als Reduktionsmittel ist abzuraten, da diese Reaktion von einer Reihe Nebenreaktionen begleitet wird[43]. Alle anderen Metalle ließen sich mit Erfolg anwenden, wobei die Ausbeuten differieren[42,44,45]. Die Desulfurierung mit Eisen, die von mir wegen der sehr hohen Ausbeute gewählt wurde, ließ sich sowohl in Dekalin als auch in der Schmelze durchführen.

Das so erhaltene Tetramethyldiphosphin wurde in flüssigem Ammoniak mit Natrium in das Natriumsalz übergeführt:

$$(CH_3)_2P-P(CH_3)_2 + 2\ Na \xrightarrow{NH_3} 2\ (CH_3)_2PNa$$

Durch Zugabe der äquivalenten Menge 1,2 - Dichloräthan in Aether resultierte Bis(dimethylphosphino) - äthan in 70%iger bis 75%iger Ausbeute über alle Stufen. Es sei hier erwähnt, daß wir einer Umsetzung des $(CH_3)_2PNa$ mit 1,2 - Dichloräthan ohne Zugabe von Aether kein Bis(di-

43) W.Kuchen und H.Buchwald, Angew.Chem. 71, 162(1959)

44) L.Maier, Angew.Chem. 71, 575(1959)

45) K.Issleib und A.Tzschach, Chem.Ber. 93, 1852(1960)

methylphosphino) - äthan erhalten wurde, sondern gemäß

$$2\ (CH_3)_2PNa + Cl\text{-}CH_2CH_2\text{-}Cl \rightarrow (CH_3)_2P\text{-}P(CH_3)_2 + C_2H_4 + 2\ NaCl$$

praktisch nur Tetramethyldiphosphin.

Darstellung von Tetramethyldiphosphinoäthan

1.) Darstellung von Tetramethyldiphosphindisulfid

Gemäß der Gleichung

$$6\ CH_3MgBr + 2\ SPCl_3 \rightarrow (CH_3)_2\underset{S}{P}\text{-}\underset{S}{P}(CH_3)_2 + 6\ MgClBr + C_2$$

wurden in vier Ansätzen insgesamt 16 Mol Methyl - magnesiumbromid mit 5,12 Mol (832 g = 510 ml) Phosphorthiochlorid bei 0 - 5°C unter Kühlung mit Methanol/Trockeneis zu Tetramethyldiphosphindisulfid umgesetzt. Dabei entstand ein dicker weißer Brei, der insbesondere gegen Ende der Reaktion nur schwer zu rühren war und die Kühlung des Reaktionsgemisches erschwerte. Insgesamt wurden als Lösungsmittel ca 6 l Aether verwendet. Die Darstellung der Grignard - Lösung (4 Mol) dauerte jeweils 6 - 7 Stunden, das Zutropfen des Phosphorthiochlorids zur Grignard - Lösung jeweils 4 - 5 Stunden.

Das erhaltene Gemisch wurde in angesäuertes Eiswasser eingerührt, Dabei wurden je Ansatz etwa 8 - 10 l Eiswasser, das mit etwa 100 ml konz. H_2SO_4 angesäuert war, verwendet. Die Reaktion ist unbdingt unter einem gut ziehenden Abzug auszuführen. Danach nutschte man von festem Diphosphindisulfid ab, wusch mehrmals mit Wasser und kri-

stallisierte das schwach gelb gefärbte Produkt, das unangenehm riecht, aus Benzol/Aethanol (1 : 2) um. Das so erhaltene $(CH_3)_2P(S)P(S)(CH_3)_2$ ist rein weiß und völlig geruchlos. Es wird im Exsikkator getrocknet. Der Fp. liegt bei 228 - 229°C, die Ausbeute beträgt 80%

2.) Darstellung von Tetramethyldiphosphin

Die Darstellung folgt der Gleichung

$$Me_2P(S)P(S)Me_2 + 2\ Fe \rightarrow Me_2PPMe_2 + 2\ FeS$$

In der Praxis verfuhr man so, daß man völlig trockenes Diphosphindisulfid mit der etwa drei- bis vierfachen Molmenge Fe in einem Stickstoffkolben unter Stickstoff erhitzt. Es ist wichtig, vollkommen trockenes Diphosphin einzusetzen, da man sonst als Nebenprodukt eine vom Feuchtigkeitsgrad abhängige Menge Dimethylphosphin erhält. Das Eisenpulver, am besten ferrum reductum, wird im Wasserstoffstrom frisch reduziert und erst dann eingesetzt. Die Reduktion des Disulfids erfolgte in maximal 20 g - Portionen bezogen auf Disulfid. Die innig vermischten Reaktionsmischungen wurden in Stickstoffkolben gefüllt, die über eine kleine Brücke mit einem weiteren Stickstoffkolben versehen waren. Man erhitzt unter N_2 vorsichtig mit der Sparflamme eines Bunsenbrenners solange, bis die Reaktion unter Dunkelfärbung an einer Stelle des Reaktionsgefäßes einsetzte. Man nimmt den Brenner sofort weg und überläßt die Reaktionsmischung sich selbst. Nur in den wenigsten Fällen genügte die auftretende Reaktions-

wärme, um das Tetramethyldiphosphin vollständig überzudestillieren, obgleich das gesamte Reaktionsgemisch flüssig wurde. Nachdem die Hauptreaktion abgeklungen war, destillierte man daher mit leuchtender Flamme das noch im Reaktionsgemisch vorhandene Diphosphin ab. Dabei ist darauf zu achten, daß nicht zu stark erhitzt wird, da sonst auch nicht umgesetztes Diphosphindisulfid sowie Diphosphinmonosulfid überdestillieren, die dann den Kühler verstopfen. Außerdem traten bei zu langem, aber zu schwachem Erhitzen Nebenreaktionen ein.
Die vereinigten Tetramethyldiphosphin - Fraktionen, die schwach rosarot gefärbt waren, wurden anschließend fraktioniert destilliert. Das reine Produkt zeigt einen Siedepunkt von 138°C. Es raucht stark an der Luft und entzündet sich mitunter, was aber wahrscheinlich auf die Gegenwart von Spuren von Dimethylphosphin zurückzuführen ist. Die Ausbeuten bei den einzelnen Ansätzen variieren stark und lagen etwa zwischen 20 und 80%. Die Gesamtausbeute lag bei 55%.

3.) Darstellung von Dimethyl - natrium - phosphid

Gemäß der Gleichung

$(CH_3)_2PP(CH_3)_2 + 2\ Na \rightarrow 2\ (CH_3)_2PNa$

läßt sich in flüssigem Ammoniak das Tetramethyldiphosphin in einer Spaltungsreaktion in zwei Mol $(CH_3)_2PNa$ überführen. Man geht dabei so vor, daß man die berechnete Menge Natrium in Ammoniak löst und dazu die äquivalente

Menge Tetramethyldiphosphin im Verlauf einer Stunde zutropft. Die blaue Farbe der Natrium - Lösung geht dabei in die rote des gelösten Natrium - dimethylphosphid über.

4.) Darstellung von Bis(dimethylphosphino) - äthan

Zu der oben dargestellten Lösung von $(CH_3)_2PNa$ in Ammoniak tropft man nun sehr langsam die berechnete Menge 1,2 - Dichloräthan in ca der gleichen Menge Aether zu. Die Reaktion verläuft sehr stürmisch.

$$2\ Me_2PNa + Cl\text{-}CH_2CH_2\text{-}Cl \xrightarrow{-78°C} Me_2PCH_2CH_2PMe_2 + 2\ NaCl$$

Gegen Ende der Reaktion - nach ca zwei Stunden - kann man die Umsetzung geradezu titrieren, da mit einem einzigen Tropfen der 1,2 - Dichloräthan - Lösung die rote Farbe des Me_2PNa verschwindet und das Reaktionsgemisch farblos wird. Ein Ueberschuß an 1,2 - Dichloräthan führt zum entsprechenden Phosphoniumsalz, das sich in Ammoniak mit grüner Farbe löst(+). Nach beendeter Umsetzung läßt man den Ammoniak durch langsames Erwärmen abdampfen und kondensiert das entstandene Bis(dimethylphosphino) - äthan im Hochvakuum in einen gekühlten Stickstoffkolben, indem man das Reaktionsgefäß, in dem sich eine große Menge NaCl befindet, zunächst im Oelbad auf möglichst hohe Temperatur aufheizt, gegen Ende dann mit leuchtender Flamme. Durch fraktionierte Destillation des Rohproduktes erhält

(+) Es ist zu beachten, daß ohne Zugabe von Aether zum 1,2 -Dichloräthan nur Tetramethyldiphosphin als destillables Produkt entsteht.

man Bis(dimethylphosphino) - äthan als farblose Flussigkeit vom Kp. 104°C/60 Torr in 53%iger Ausbeute.

5.) Bis(tetramethyldiphosphinoäthan) - eisen(II) - chlorid

Die Darstellung erfolgte nach einer Vorschrift von Chatt[34,46] gemäß der Gleichung

$$FeCl_2 + 2\ (CH_3)_2PCH_2CH_2P(CH_3)_2 \rightarrow FeCl_2\left[(CH_3)_2PCH_2CH_2P(CH_3)_2\right]_2$$

In einen 100 ml Stickstoffkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler wurden 486 mg (3,83 mmol) wasserfreies $FeCl_2$ mit 1,15 g (7,66 mmol) Bis(dimethylphosphino) - äthan in ca 60 ml Benzol bei Raumtemperatur umgesetzt. Sofort nach Zugabe des $FeCl_2$ nahm die Reaktionsmischung eine prächtig smaragdgrüne Farbe an. Nach 1,5 Stunden hatte sich das $FeCl_2$ restlos gelöst. Nun wurde von einem geringen roten Rückstand, bei dem es sich um ein Oxidationsprodukt handelt, abgefrittet und das Benzol im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Es blieben schöne dunkelgrüne Kristalle zurück, die mit wenig Pentan gewaschen und anschließend im OeV getrocknet wurden. Ausbeute: 1,29 g (79%).

6.) Bis(tetramethyldiphosphinoäthan) - eisen(0)

Gemäß der Gleichung

$$FeCl_2\left[(CH_3)_2PCH_2CH_2P(CH_3)_2\right]_2 + 2\ Na \rightarrow Fe\left[(CH_3)_2PCH_2CH_2P(CH_3)_2\right]_2 + 2\ NaCl$$

läßt sich der Eisen - chlorid - Komplex mit Natrium -

46) J.Chatt und F.A.Hart, J.Chem.Soc. 1961, 5504

Naphthalid zu dem entsprechenden nullwertigen Eisen - Komplex reduzieren.
In einem 100 ml Stickstoffkolben mit aufgesetztem Tropftrichter wurden 1,29 g (3,02 mmol) des Eisen - chlorid - Komplexes in 60 ml THF gelöst. Zu der smaragdgrünen klaren Lösung wurden unter Rühren im Verlauf von 1,5 Stunden 6,04 mmol Natriumnaphthalid - Lösung getropft. Dabei wurde jeder Tropfen der dunkelgrünen $Na\text{-}C_{10}H_8$ - Lösung sofort entfärbt. Die Mischung trübte sich dabei unter Abscheidung von NaCl und verfärbte sich über gelbgrün nach rotbraun. Nach beendeter Reaktion destillierte man das THF im OeV ab und entfernte Naphthalin im Hochvakuum bei etwa 30 - 40°C. Es bleibt ein gelbbrauner Rückstand, aus dem durch dreimaliges Extrahieren mit je 100 ml warmen Pentan der Eisen(0) - Komplex gewonnen wurde. Beim Abkühlen auf -20°C fallen aus der Lösung schöne goldgelbe Nadeln des Eisen(0) - Komplexes aus. Die Ausbeute betrug 0,72 g (66%) vom Fp. 203 - 205°C. In weiteren Versuchen ließ sich die Ausbeute bis 94,5% steigern.

Diphenylboro - bis(tetramethyldiphosphinoäthan) - eisen(II) - bromid

0,76 g (2,1 mmol) Eisen - phosphin - Kompex wurden in 50 ml Benzol gelöst und unter Rühren 0,4 ml (2,1 mmol) Diphenylborbromid aus der Pipette zugetropft. Während des Zutropfens fiel sofort ein hellbrauner Niederschlag aus, der sofort abgefrittet und mit Benzol gewaschen und im Va-

kuum getrocknet wurde. Ausbeute: 0,67 g (68%), $(C_6H_5)_2B$-$Fe(diph)_2Br$ vom Fp. 205 - 206°C (unter Zersetzung).

$C_{24}H_{42}BBrFeP_4$ (601,08)

Ber. B 1,81% Br 13,30% Fe 9,30%

Gef. B 1,71% Br 12,8 % Fe 10,82%

Dibromboro - bis(tetramethyldiphosphinoäthan) - eisen(II) - bromid

Zu der Lösung von 2,08 g (5,62 mmol) in 50 ml Benzol fügte man tropfenweise 0,54 ml (1,4 g = 5,62 mmol) BBr_3 in 30 ml Benzol bei 0°C. Die goldgelbe Farbe der Lösung entfärbte sich dabei und war gegen Ende der Umsetzung farblos. Am Kolbenrand hatte sich eine dunkle, schmierige Substanz angelegt. Nach ca 30 Min. Rühren unter Erwärmen auf Raumtemperatur, lag eine schwach hellgrüne Lösung vor. Die überstehende Lösung wurde in einen Stickstoffkolben abdekantiert und der Rückstand, der nach dem Waschen mit Benzol und Trocknen im OeV in einer Ausbeute von 2,06 g (60,6%) als brauner Festkörper vom Fp. 109 - 115°C unter Zersetzung anfiel, analysiert.

$C_{12}H_{32}BBr_3FeP_4$ (606,70)

Ber. B 1,79% Br 39,50% Fe 9,22%

Gef. B 1,75% Br 39,3 % Fe 9,3 %

Bis(dimethylamino) - bor - bis(tetramethyldiphosphinoäthan) - eisen(II) - bromid

Setzt man 280 mg (0,765 mmol) Eisen(0) -diphosphin - Komplex mit der äquivalenten Menge $(Me_2N)_2BBr$ (0,115 ml =

134 mg) in etwa 50 ml Benzol um, so sollte man gemäß der Gleichung

$Fe(diph)_2 + (Me_2N)_2PBr \rightarrow (Me_2N)_2B\text{-}FeBr(diph)_2$

die entsprechende Aminoborverbindung erhalten.
Bereits während des Zutropfens bildete sich ein Niederschlag. Es wurde noch 30 Min. weitergerührt und vom Niederschlag abgefrittet. Die Menge des Niederschlags war sehr gering. Aus dem Filtrat wurde das Lösungsmittel abgezogen und der ölige Rückstand mit Pentan gewaschen bis ein beiges Pulver vorlag. Nach dem Trocknen im OeV betrug die Ausbeute 140 mg (34%), der Fp. 218°C

$C_{16}H_{44}BBrFeN_2P_4$ (535,02)

Ber. B 2,82% Br 20,85% Fe 14,58% N 7,27%

Gef. B 2,4 % Br 20,62% Fe 14,64% N 7,94%

VI.

Reaktion von Borhalogeniden mit Diphosphin - eisen(II) - hydriden

Einleitung

Im vorhergehenden Kapitel wurde der Aufbau von Bor - Eisen - Bindungen ausgehend vom Bis(tetramethyldiphosphinoäthan) - eisen(0) beschrieben. Da dieser Komplex, in dem das Eisenatom planar - quadratisch von vier Phosphoratomen umgeben ist, thermisch instabil und seine Handhabung schwierig ist, wurde geprüft, ob die stabileren komplexen Eisen - hydride mit Borhalogeniden unter HX - Abspaltung und Bildung von Eisen - Bor - Bindungen reagieren. Als Hydride dienten das Bis(o-phenylentetraäthyldiphosphino) - eisen - dihydrid, $FeH_2\left[C_6H_4(PEt_2)_2\right]_2$, sowie das Bis(tetramethyldiphosphinoäthan) - eisen - hydrid - chlorid, $FeHCl(Me_2PCH_2-CH_2PMe_2)_2$. Diese sind durch Umsetzung der entsprechenden Diphosphineisen(II) - chloride mit Lithiumalanat darstellbar[47].

Im Vergleich zu den d^8 - Verbindungen vom Typ $Fe(diph)_2$ und den Eisencarbonylhydriden sind die beiden oben aufgeführten Eisenhydride außerordentlich stabil. Dies ist auf die große Ligandenfeldstärke der Phosphorliganden und der Hydridionen sowie auf die Edelgaskonfiguration der d^6 - Komplexe zurückzuführen. Allerdings oxidieren sich die komplexen Eisenhydride an der Luft innerhalb kürzester Zeit vollständig, so daß sie unter Stickstoff aufbewahrt werden müssen. Die Diphosphineisenhydride weisen selbst für Metallhydride anomal große chemische Verschiebungen der Protonensignale in den H - NMR - Spek-

47) J.Chatt und R.G.Hayter, J.Chem.Soc. 1961, 5507

tren nach höheren Feldern auf. Obwohl die Wasserstoffatome in diesen Hydriden keine sauren Eigenschaften haben, sollte eine Reaktion mit Halogenen unter HX - Abspaltung trotzdem möglich sein. In der Literatur findet sich hierfür eine Reihe von Beispielen[48,49,50].

Reaktion und chemische Eigenschaften der Bor - Eisen - Verbindungen

Die Reaktion von Diphenylborbromid mit Bis(tetramethyldiphosphinoäthan) - eisen - hydrid - chlorid sollte gemäß der Reaktion (17)

$$FeHCl(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)_2 + (C_6H_5)_2BBr \rightarrow (C_6H_5)_2B\text{-}FeCl\left[(CH_3)_2PCH_2CH_2P(CH_3)_2\right]_2 + HBr \quad (17)$$

unter HBr - Bildung zu einem Diphenylboren - Komplex des Eisens führen. Bei der Umsetzung im Molverhältnis 1 : 1 erhält man eine beige - braune Verbindung, die bei 205°C unter Zersetzung schmolz. Diese Zersetzung erkennt man daran, daß das Zersetzungsprodukt grün gefärbt ist. Die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes ist $(C_6H_5)_2B$-FediphCl. Folglich wird bei der Reaktion ein Mol Diphosphin vom Komplex abgespalten, und mutmaßlich durch HBr als Phosphoniumsalz gebunden. Danach ist der Reaktionsablauf zu formulieren:

$$HClFe(diph)_2 + (C_6H_5)_2BBr \rightarrow (C_6H_5)_2B\text{-}FeCldiph + HBr\cdot diph \quad (18)$$

Die Verbindung ist in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich

48) F.Hein und E.Heuser,Z.anorg.allg.Chem.254,138(1947)

obwohl sie bei der Darstellung in Benzol zunächst löslich ist. Daß die Substanz erst im Verlauf der Isolierung unlöslich wird, läßt auf eine Polymerisation über Halogenbrücken schließen. Silbernitrat wird von der Verbindung sofort reduziert, dies ist ein Hinweis auf das Vorliegen einer kovalenten Bor - Eisen - Bindung. Diese Bindung wird protolytisch leicht gelöst, erkenntlich am Auftreten der Fe - H - Valenzschwingung.
Setzt man Diphenylborbromid mit Bis(o-phenylen - bis(diäthylphosphin)) - eisen - dihydrid um, so ist bei einer Reaktion im Molverhältnis 1 : 1 folgender Reaktionsablauf zu erwarten:

$$FeH_2\left[C_6H_4(PEt_2)_2\right]_2 + (C_6H_5)_2BBr \rightarrow (C_6H_5)_2B\text{-}Fe\left[C_6H_4(PEt_2)_2\right]_2 + H_2 \qquad (19)$$

Das Auftreten eines Diphenylboren - eisenhydrids ist wenig wahrscheinlich, da der im ersten Reaktionsschritt gebildete Bromwasserstoff mit der Fe - H - Bindung gemäß dem Schema (20) weiterreagieren wird.

$$Fe - H + H - X \rightarrow Fe\text{-}X + H_2 \qquad (20)$$

In der Tat verläuft die Umsetzung unter Gasentwicklung im Sinne von (20). Der Diphenylborenkomplex $(C_6H_5)_2B$-$Fe(diph)_2Br$ ist orange und schmilzt bei 134 - 136°C. In seinem Verhalten gegenüber Luft, Feuchtigkeit und $AgNO_3$

49) M.F.Lappert und D.J.Cardin,Chem.Comm.1966,506
50) M.F.Lappert,D.J.Cardin,S.A.Kepple und B.M.Kingston, Chem.Comm.1967,1035

gleicht er dem oben beschriebenen Diphenylboren - diphosphin - eisenchlorid.

Obgleich man auch bei der Einwirkung äquimolekularer Mengen von Eisenhydrid - Komplex und Bis(dimethylamino)borbromid gemäß (20) unter H_2 - Entwicklung einen Bis(dimethylamino) - boren - eisen - Komplex erwarten kann,

$$FeH_2\left[C_6H_4(PEt_2)_2\right]_2 + \left[(CH_3)_2N\right]_2BBr \rightarrow \left[(CH_3)_2N\right]_2B\text{-}Fe\left[C_6H_4(PEt_2)_2\right]_2Br \qquad (21)$$

findet man, daß die Zusammensetzung des Reaktionsprodukts von den Versuchsbedingungen abhängig ist. Erhalten wurden Produkte der Zusammensetzung $Fe(diph)_2(Me_2N)_2BBr \cdot diph \cdot (Me_2N)_2BBr$ bez. $Fe(diph)_3 \cdot 4(Me_2N)_2BBr$. Die erste der beiden Substanzen zeigt einen scharfen Fp. von 133 - 135°C unter Zersetzung.

Neben den hier näher beschriebenen Umsetzungen wurden noch folgende Borverbindungen mit dem Bis(diphosphin) - eisen - dihydrid umgesetzt, die jedoch zu keinen definierten Verbindungen führten:

a) BBr_3 (im Molverhältnis 1:1 und 1:2)

b) $(C_6H_5)_2BBr$ im Molverhältnis 1:2

c) $(Me_2N)_2BBr$ im Molverhältnis 1:2

d) $(Me_2N)_3B$ im Molverhältnis 1:1

Bei Versuch d) konnte gezeigt werden, daß der Eisendihydrid - Komplex nicht mit $B\left[N(CH_3)_2\right]_3$ reagiert, woraus man den Schluß ziehen darf, daß die Hydridwasserstoffe des Komplexes auf keinen Fall stark saure Eigenschaften besitzen. Bei der Umsetzung des Dihydrid - Komplexes mit

Bortribromid (a) erhält man zwar offensichtlich Produkte mit kovalenten Bor - Eisen - Bindungen, jedoch konnten keine reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden. Dies hängt mutmaßlich damit zusammen, daß die starke Lewis - Säure BBr_3 Diphosphin vom Eisen abzulösen vermag. Hierauf deuten Versuchsergebnisse hin, da mitunter auch Addukte zwischen den eingesetzten Borverbindungen und den Phosphinliganden des Eisenatoms isoliert werden konnten.

Physikalische Eigenschaften

Zur Ueberprüfung der Einheitlichkeit der Verbindungen und zur Gewinnung von Aussagen über die Eisen - Bor - Bindung in den Diphosphin - boren - eisen - Komplexen könnte die ^{11}B - Kernresonanz gute Dienste leisten. Tatsächlich sind aber alle Verbindungen nach Isolation zu wenig löslich. Brauchbare ^{11}B - NMR - Spektren wurden daher nicht erhalten. Daher wurden die ^{11}B -NMR - Spektren von den Reaktionslösungen aufgenommen. Sie lehren, siehe die unten stehenden Werte, daß in der Reaktionslösung mehrere Spezies vorliegen.

Verbindung	Chem. Verschiebung (gegen $BF_3 \cdot OEt_2$)	
alle Spektren wurden in Benzol aufgenommen		
$(C_6H_5)_2B\text{-}FeBr(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)_2$	-43,7ppm	+8,9ppm
$BBut_3 + Fe(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)_2$	-54,8ppm	+1,6ppm
$(C_6H_5)_2BBr + FeH_2[C_6H_4(PEt_2)_2]_2$	-42 ppm	+10,5ppm
$2\ (C_6H_5)_2BBr + FeH_2[C_6H_4(PEt_2)_2]_2$		+19,8ppm

Wahrscheinlich sind die Signale bei tiefem Feld dem Bor

in der Eisen - Bor - Bindung zuzuordnen, jene bei hohem Feld hingegen Boratomen, die an Phosphor gebunden sind. Da jedoch die ^{11}B - NMR - Spektren der zugehörigen Phosphin - Borane unbekannt sind, fehlt diesem Vorschlag eine experimentelle Stütze.

Die Infrarotspektren bezüglich einer Aussage über die Struktur der dargestellten Bor - Eisen - Verbindungen zu verwerten, erscheint bei den außerordentlich bandenreichen Spektren dieser Verbindungsklasse sehr schwierig, so daß von einer diesbezüglichen Aussage Abstand genommen wird. Dennoch erweist sich die IR - Spektroskopie als sehr wertvolles Hilfsmittel bei der Betrachtung dieser Verbindungen. So läßt sich am Auftreten starker Banden im Bereich der Fe - H - Valenzschwingung bei Verbindungen, die mit Spuren Wasser in Berührung kamen, der Schluß ziehen, daß die bestehende Bor - Eisen - Bindung durch Wasser hydrolysiert wird, wobei die Bor - Gruppe durch das Proton des Wassermoleküls substituiert wird.

Beschreibung der Versuche

Darstellung des o-Phenylen - bis(diäthylphosphin)

In der Literatur ist bisher kein relativ leicht gangbarer Weg für die Darstellung von $o\text{-}C_6H_4\left[P(C_2H_5)_2\right]_2$ beschrieben. Das Hart'sche Verfahren[51] brachte nämlich kein befriedigendes Ergebnis, da über diesen Weg das Di-

51) F.A.Hart, J.Chem.Soc. 1960, 3324

phosphin nur in sehr geringen Ausbeuten zugänglich ist. Daher wurde versucht, von möglichst einfachen Produkten nach einfachen Reaktionswegen das Diphosphin zu gewinnen.

Der gewählte Reaktionsweg ist nachstehend kurz skizziert:

1.) Darstellung von Tetraäthyldiohosphindisulfid[40,41,42)]

2.)Reduktion des Disulfids zu Tetraäthyldiphosphin[42,43,44,45)]

3.) Spaltung des Tetraäthyldiphosphins mit Natrium zu Natrium - diäthylphosphid.

Hier bieten sich zwei günstige Verfahren an

a) Reduktion in flüssigem Ammoniak[38)]

b) Spaltung in siedendem Dioxan[52)]

4.) Umsetzung des Natrium- diäthylphosphids mit o-Dichlorbenzol zu o-Phenylen - bis(diäthylphosphin)[52)]

Das so erhaltene Diphosphin wird in der üblichen Art mit wasserfreiem $FeCl_2$ zu dem entsprechenden Eisenkomplex umgesetzt. Das gesamte Verfahren schließt sich eng an die in Kapitel V beschriebene Darstellung des Tetramethyldiphosphino - äthan an.

Tetra - äthyl - diphosphin - disulfid

Gemäß der Gleichung

$$2\ SPCl_3 + 6\ (C_2H_5)MgBr \rightarrow (C_2H_5)_2P(S)P(S)(C_2H_5)_2 + 6\ MgClBr + C_2H_5-C_2H_5$$

wurden zunächst in einem 2l Dreihalskolben mit Intensivkühler, Rührer und Tropftrichter 3Mol Grignard aus 72,9 g

52) Inorg.Synth.10

Magnesium, 327 g Aethylbromid und 600 ml Aether hergestellt. Die geringe Aethermenge soll aus Ausbeutegründen in der folgenden Reaktion nicht überschritten werden. Die Grignard - Lösung wird mit Methanol/Trockeneis auf eine Temperatur von 0 - 5°C gekühlt. Bei dieser Temperatur läßt man langsam 159 g $PSCl_3$ (0,94 Mol) zutropfen. Anschließend fügt man 900 ml THF zu, dabei darf die Temperatur 15°C nicht übersteigen. Danach wird zwei Stunden bei 40 - 50°C gerührt.

Nach dem Abkühlen gießt man das Reaktionsgemisch in mit H_2SO_4 versetztes Eiswasser. Hierbei fällt ein Teil des Disulfids aus, das sich aber nach intensivem Rühren wieder vollständig in der organischen Phase löst. Diese wird nun abgetrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet und anschließend solange eingeengt, bis das Produkt auskristallisiert. Man läßt das Produkt über Nacht im Kühlschrank stehen. Die Kristalle werden abgenutscht und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute aus zwei Ansätzen: 120 g (55%) vom Fp. 74 -76°C (Lit.: 76 -77°C).

Tetra - äthyl - diphosphin

In einen 100 ml Stickstoffkolben, der sich an einer Halbmikro - Destillationsbrücke befindet, gibt man 24,2 g (0,1 Mol) Tetraäthyldiphosphindisulfid und 23 g (0,4 Mol) aktiviertes ferrum reductum und mischt das Ganze gut durch. Das Disulfid muß vollkommen trocken sein, das Eisen wird am besten über Wasserstoff aktiviert. Die Apparatur muß völlig sauerstoffrei sein. Nun wird das Reaktionsgemisch an

einer Stelle mit der Sparflamme eines Bunsenbrenners langsam erhitzt. Dabei beginnt sich das Gemisch in der Schmelzzone plötzlich unter Ausscheidung von Eisensulfid schwarz zu färben. Durch die exotherme Reaktion reagiert der gesamte Kolbeninhalt durch. Nach Beendigung dieser Reaktion wird das Diphosphin möglichst schnell in die Vorlage überdestilliert. Auf diese Weise wurde das gesamte Diphosphin - disulfid portionsweise desulfuriert.
Die bei den einzelnen Reaktionen erhaltenen Destillate werden vereint und fraktioniert destilliert. Aus 120 g Disulfid wurden ca 100 ml Reduktionsprodukt erhalten und zwar 10 g Diäthylphosphin, 45,6 g Tetraäthyldiphosphin, sowie 20 g Monosulfid.Die Ausbeute an Tetraäthyldiphosphin betrug insgesamt 50%. Sie läßt sich durch die Aufarbeitung des Sulfidrückstandes sicherlich noch erhöhen (Lit.: 80%), da zum Teil zur Reduktion nur gewöhnliches Eisenpulver verwendet werden konnte.

o-Phenylen - bis(diäthylphosphin)

In einen trocknen, mit Stickstoff gefüllten 250 ml Dreihalskolben mit Turrax - Rührer und Rückflußkühler, der über ein ca 20 cm langes Zwischenstück aufgesetzt ist, gibt man 4,6 g (0,2 Mol) Natrium und soviel Dioxan, daß der Turrax gerade völlig eintaucht. Nun erhitzt man zum Sieden, bis das Natrium zu einer Kugel zusammengeschmolzen ist. Dann schaltet man für etwa 15 - 20 Sek. den Rührer ein, wobei die Heizung unmittelbar vorher abgestellt wurde.

Man erhält eine feine Natrium - Suspension. Um zu verhindern, daß die Suspension während des Turbinierens in den Rückflußkühler steigt, ist zu empfehlen, das Stickstoffventil auf dem Rückflußkühler für diese Zeit zu schließen, damit sich ein Stickstoffpolster bilden kann, das ein Aufsteigen der Suspension verhindert.

Nach völligem Erkalten der Suspension läßt man innerhalb von 30 - 40 Minuten 17,6 g (20 ml = 0,1 Mol) Tetraäthyldiphosphin zutropfen. Anschließend läßt man eine Stunde weiterrühren und tropft danach bei einer Badtemperatur von 20 - 25°C langsam 14,7 g (11,4 ml = 0,1 Mol) o-Dichlorbenzol zu. Nach wenigen Tropfen verfärbt sich das Reaktionsgemisch braunrot. Diese Farbe wird bis zum Schluß der Umsetzung immer intensiver. Nach einer weiteren Stunde Rühren fügt man langsam 20 ml N_2 - gesättigtes Methanol zu und rührt erneut eine Stunde. Das Reaktionsgemisch zeigt nun eine violette Farbe (blaues NaCl, rote Lösung). Durch Zugabe von wenig Wasser wird das restliche Natrium vernichtet, die Lösung ist nun rot. Nun wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum über eine Kolonne abdestilliert, es bleibt eine rote Lösung zurück, in der NaCl suspendiert ist. Daraus kondensiert man im Hochvakuum die flüchtigen Bestandteile in einen mit flüssiger Luft gekühlten Stickstoff kolben, gegen Ende verwendet man statt eines Oelbades die leuchtende Flamme eines Bunsenbrenners. Durch Destillation dieser Fraktion erhält man außer Nebenprodukten das gesuchte o-Phenylen - bis(diäthylphosphin) vom $Kp_{0,8-0,9}$:

110 - 118°C. Ausbeute: 6 g (22%).

Bis(o-phenylentetraäthyldiphosphin) - eisen(II) - chlorid

In einen trockenen, mit Stickstoff gespülten Stickstoffkolben wiegt man 507 mg wasserfreies $FeCl_2$ ein, gibt 80 ml Benzol zu und 2,06g(8,2 mmol) o-Phenylenbis(diäthylphosphin). Beim Rühren tritt sofortige Grünfärbung der benzolischen Phase ein. Man erhitzt eine Stunde auf etwa 80°C. Danach ist alles $FeCl_2$ unter Komplexbildung in Lösung gegangen. Läßt man die Lösung über Nacht stehen, so erhält man die Verbindung in Form großer grün gefärbter Kristalle vom Fp. 187 - 193°C (Lit.: 190 - 194°C). Die Ausbeute betrug 2,0 g (82%).

Dihydrido - di(o-phenylentetraäthyldiphosphin) - eisen(II) -

500 mg des Eisen - chlorid - Komplexes werden in einem Stickstoffkolben in 20 ml THF gelöst und mit einem 30%igen Ueberschuß der berechneten Menge $LiAlH_4$ - Lösung 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Die zunächst intensiv grün gefärbte Lösung färbt sich orangerot. Nun wird das Lösungsmittel im OeV abgezogen und der Rückstand dreimal mit 50 ml heißem Petroläther (80°C) extrahiert. Aus der intensiv goldgelb gefärbten Lösung kristallisiert nach dem Einengen auf ca 20 ml das Eisendihydrid in gelben Nadeln, der Fp. beträgt 248 - 254°C unter Zersetzung, die Ausbeute lag bei 70%.

Di - bis(dimethylphosphinoäthan) - eisen - hydrid - Chlorid

0,65 g (1,5 mmol) $FeCl_2(diph)_2$ löst man in einem Stickstoffkolben in 30 ml THF und setzt mit der äquivalenten Menge $LiAlH_4$ -Lösung bei Raumtemperatur um (Molverhältnis = 4 : 1), so erhält man nach dem Abziehen des Lösungsmittels im OeV und anschließender Extraktion mit dreimal 50 ml warmen Pentans eine orangerote Lösung, aus der nach dem Einengen und Abkühlen auf ca -20 bis -30°C das Monohydrid in orangefarbenen Nadeln auskristallisiert. Ausbeute: 0,29 g (40%).

Umsetzung von $FeHCl(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)_2$ mit $(C_6H_5)_2BBr$

Zu einer benzolischen Lösung von 0,29 g des Eisen - hydrid - chlorids (0,74 mmol) tropft man unter Rühren 0,14 ml (0,74 mmol = 182 mg) $(C_6H_5)_2BBr$. Bei der Reaktion entstand im ersten Moment ein heller Niederschlag, der sich sofort mit tief goldgelber Farbe wieder löste. Es wurde Gasbildung beobachtet. Die Reaktionslösung wurde noch 45 Min. auf 45 - 50°C erwärmt, anschließend das Lösungsmittel weitgehend abgezogen und die ausgefallene beige-braune Verbindung mit Benzol gewaschen und im OeV getrocknet. Fp.: 205°C unter Zersetzung, Ausbeute 86,5%.

$C_{18}H_{26}ClFeP_2$ (406,50)

Ber. B 2,65% Cl 8,68% Fe 13,77%

Gef. B 2,6 % Cl 11,4% Fe 13,6%

Wie eine Ueberprüfung der Salpetersäure ergab (zum Ansäuern des Chloridaufschlusses), war diese nicht halo-

genfrei, so daß der hohe Wert damit erklärt werden kann.

Diphenylbor - eisen - di(o-phenylen - bisdiäthylphosphin) - bromid

Es wurden gemäß der Gleichung

$$FeH_2\left[C_6H_4(PEt_2)_2\right]_2 + (C_6H_5)_2BBr \rightarrow (C_6H_5)_2B\text{-}Fe\left[C_6H_4(PEt_2)_2\right]_2Br + H_2$$

0,69 g (1,2 mmol) Eisendihydrid mit 0,22 ml (1,2 mmol = 0,294 g) Diphenylborbromid in ca 50 ml Benzol bei Raumtemperatur umgesetzt. Es schied sich sofort eine helle pulvrige Substanz ab, die nach dem Waschen mit Benzol und dem Trocknen im OeV einenFp. von 94 - 96°C zeigte. Das Produkt enthielt 8,9% Fe, 0,9% B und 9,78% Br, die Ausbeute betrug 150 mg.

Das Filtrat lieferte nach dem Abziehen des Lösungsmittels eine ebenfalls orange, schmierige Substanz, die nach dem Waschen mit Pentan und Trocknen im Hochvakuum bei 134 - -36°C schmolz. Ausbeute: 0,7 g (70%)

$(C_6H_5)_2B\text{-}Fe\left[C_6H_4(PEt_2)_2\right]_2Br = C_{48}H_{58}BBrFeP_4$ (809,4)

Ber. B 1,34% Br 9,88% Fe 6,90%

Gef. B 1,2% Br 9,78% Fe 6,56%

Die IR -Spektren der beiden Fraktionen waren identisch, sodaß es sich wohl im wesentlichen um gleiche Verbindungen handelt, von denen die erste Fraktion stärker verunreinigt war.

Umsetzung von Bis(dimethylamino) - borbromid mit dem Dihydrido - di(o-phenylen - bisdiäthylphosphin) - eisen(-II)

Setzte man das Eisendihydrid mit $(Me_2N)_2BBr$ im Molverhältnis 1:2 ein, so erhielt man, wenn man von 0,8 g Dihydrid (1,45 mmol) und 2,9 mmol (0,518 g = 0,446 ml) $(Me_2N)_2BBr$ in 70 ml Benzol ausging, eine orangefarbene Lösung. Das Lösungsmittel wurde nach fünf Stunden abgezogen und der Rückstand mit warmem Benzol zwei Stunden im leichten Vakuum (Kp_v des Benzols 42°C) extrahiert. Nach dem Einengen des Benzols kristallisierte aus der Lösung ein orangefarbenes Produkt aus, das nach dem Trocknen bei 133 - 135°C unter Zersetzung schmolz. Ausbeute: 0,85 g (65%)

$Fe(diph)_2Br(Me_2N)_2B \cdot diph \cdot (Me_2N)_2BBr = C_{50}H_{96}B_2Br_2FeN_4P_6$ (1176,5)

Ber. B 1,84% Br 13,59% Fe 4,75%

Gef. B 1,6 % Br 12,5 % Fe 4,12%

In einem zweiten Versuch, der genau wie der erste durchgeführt wurde, wobei allerdings bei der Aufarbeitung zunächst alles Lösungsmittel abgezogen und der orange Rückstand mit Pentan ausgewaschen wurde, besaß das Produkt nach dem Trocknen folgende Zusammensetzung:

B 2,75% Br 17,35% Fe 3,23%.

Das entspricht einem Verhältnis von Fe:B:Br = 1:4:4 und angenähert einer Bruttoformel $Fe(diph)_3 \cdot 4(Me_2N)_2BBr$.

VII.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Es wird über die Darstellung von Bor - Eisen - Verbindungen berichtet. Einige ihrer chemischen Eigenschaften werden beschrieben. Soweit möglich, wurde der Versuch unternommen, aus den IR - und den ^{11}B - Kernresonanz - Spektren eine Aussage über die Bindungsverhältnisse zu machen.

Als Ausgangsverbindungen zur Synthese von Bor - Eisen - Bindungen haben sich $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ und sein Natriumsalz $Na\text{-}\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2$ sowie das isoelektronische $NaFeNO(CO)_3$ und auch Eisen - diphosphin - Komplexe.

So gelang z.B. die Synthese von Bor - Eisen - Verbindungen nach dem Reaktionsschema

$$R_2B\text{-}X + Na\text{-}\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2 \rightarrow R_2B\text{-}Fe\text{-}\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2 + NaX$$

bzw.

$$R_2B\text{-}X + NaFeNO(CO)_3 \rightarrow R_2B\text{-}FeNO(CO)_3 + NaX$$

Auch konnte gezeigt werden, daß die Eisen - Eisen - Bindung in dem Komplex $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ Lewis - Basencharakter besitzt.

Der Eisen(0) - Komplex $Fe[(CH_3)_2PCH_2CH_2P(CH_3)_2]_2$ mit der ungewöhnlichen Koordinationszahl vier für das Eisenatom erwies sich als guter Komplex für oxidative Additionen mit Borhalogeniden. Bei der Reaktion von Eisen - diphosphin - hydriden mit Borhalogeniden gelang die Synthese von Eisen - Bor - Verbindungen unter Halogenwasserstoff - Abspaltung.

Lebenslauf

Am 12. Juli 1940 wurde ich als Sohn des Universitätsprofessors Dr. med. Herbert Zschau und seiner Ehefrau Albertine, geb. Silbernagl, in Erlangen geboren.
Von 1946 bis 1950 besuchte ich die Volksschule in Erlangen und anschließend das dortige Humanistische Gymnasium. Von 1952 an besuchte ich das Humanistische Gymnasium in Landshut, an dem ich 1960 die Reifeprüfung ablegte.
Im Wintersemester 1960/61 begann ich an der Universität München das Chemiestudium, und legte dort im November 1962 die Diplomchemiker - Vorprüfung und im Mai 1965 die Diplomchemiker - Hauptprüfung ab.
Am 29. September 1965 verheiratete ich mich mit Rosa Zöllner aus Landshut.
Von Juni 1965 bis September 1966 begann ich unter Anleitung von Prof. Dr. H. Nöth am Institut für Anorganische Chemie der Universität München meine Diplom - und Doktorarbeit. Sie wurde in der Zeit von Oktober 1966 bis April 1969 an der Universität Marburg fertiggestellt.
Seit Oktober 1966 bin ich an dieser Hochschule mit der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle betraut.